ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958,

No. 5

МАЙ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА • 1958

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 14.
Отделение химических наук

Технич. редактор *Т. А. Михайлова*

Т-05065 Подписано к печати 23/V — 1958 г. Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 4
Печ. л. 10,96. Уч.-изд. л. 12,8 Тираж 3215 экз. Заказ 289

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 5

Ф. Я. ГАЛАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ГЛИНОЗЕМИСТОЙ ОБЛАСТИ ТРОЙНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 3. СИСТЕМА TiO_2—Al_2O_3—SiO_2

Диаграмма состояния системы TiO_2 — Al_2O_3 — SiO_2, как и ряд других диаграмм тройных алюмосиликатных систем, до настоящего времени в глиноземистой части оставалась неизученной. Исследование этой части диаграммы состояния имеет значение для дальнейшего развития знаний о гетерогенных равновесиях в алюмосиликатных системах. Практическое значение диаграммы состоит, в частности, в установлении влияния добавок двуокиси титана на различные огнеупорные материалы.

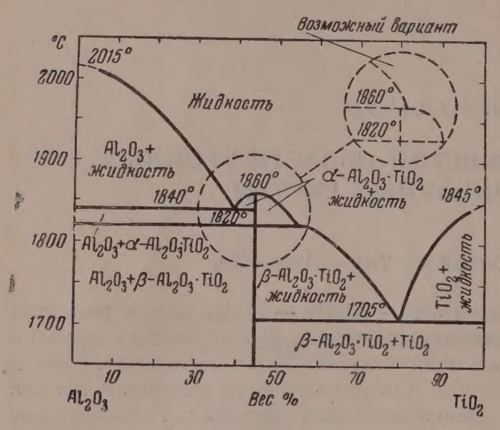
Двуокись титана при нагревании до высоких температур (выше 1000°) выделяет часть кислорода и переходит в окислы с низшей валентностью титана. Эрлих [1] исследовал систему Ti — O; в продуктах нагревания смесей Ti и TiO_2 он установил рентгенографически существование четырех отдельных фаз, отличающихся отношением Ti : O. В ряде работ [2—5] сообщается об установлении соединений TiO, Ti_2O_3, Ti_2O_5 и приводится описание их свойств. На основании литературных данных, Девриз и Рой [6] построили фазовую диаграмму системы Ti — TiO_2. Характерной особенностью системы является нестехиометрический характер соединений и образование в ней твердых растворов.

При исследовании систем, содержащих TiO_2, основной интерес сосредоточивается на степени потери кислорода из TiO_2 при температуре опыта. Агамави и Уайт [7] приводят давление кислорода, ниже которого TiO_2 должна восстанавливаться в Ti_2O_3: при 1700° это давление равно $9{,}56 \cdot 10^{-8}$ *атм*. Следовательно, на воздухе при этой температуре восстановление происходить не должно. Тем не менее наблюдаемое потемнение пробы после нагревания до высоких температур говорит о потере кислорода. Но, как показала экспериментальная проверка, потеря веса за счет восстановления TiO_2 при нагревании до 1550° весьма незначительна.

Ланг, Филлмор и Максвелл [8], исследуя систему BeO— Al_2O_3 — TiO_2 при температурах, доходящих до 1900°, отмечают, что количественно восстановление TiO_2, о котором свидетельствует изменение окраски до сине-черной, рассматривается как следы, так как никаких доказательств восстановления ни петрографически, ни рентгенографически не найдено. Они подчеркивают, что очень малое количество Ti_2O_3— менее 0,01%— обладает исключительно сильным окрашивающим действием. Девриз, Рой и Осборн [9] изучали восстановление TiO_2 при нагревании смесей PiO_2 и SiO_2 путем определения потерь веса и пришли к выводу, что практически весь титан находится в четырехвалентной форме. Наибольшая температура, которую они применяли, составляла 1850°.

Первое исследование системы TiO_2— Al_2O_3 было выполнено Рике [10], который определял точки плавления конусов из смесей двуокиси титана и глинозема. Он нашел, что температура плавления конусов падает по мере перехода от чистого глинозема до состава, содержащего примерно 60% TiO_2. Затем имеется небольшой максимум и далее до 100% TiO_2

температура плавления снова непрерывно падает. Вартенберг и Реуш [11] также определяли температуры плавления смесей двуокиси титана и глинозема; их результаты хорошо совпали с диаграммой состояния системы, построенной позднее Бунтингом [12]. В системе, по данным Бунтинга, имеется соединение $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ с т. пл. 1860°, образующее эвтектики с двуокисью титана (20% Al_2O_3) и с глиноземом (62% Al_2O_3). Позднее Брон и Подногин [13] установили для этого соединения показатели светопреломления n_g 2,06 ± 0,005; n_p 2,035 ± 0,005; двупреломление 0,035—0,040; температура плавления по их данным 1890°. Ланг, Филлмор и Максвелл [8], проверяя еще раз диаграмму TiO_2— Al_2O_3 в связи с исследованием тройной системы BeO — Al_2O_3 — TiO_2, получили данные, согласующиеся с результатами Бунтинга. На фиг. 1 представлена диаграмма системы Al_2O_3 — TiO_2. Этими авторами [8] был обнаружен диморфизм $Al_2O_3 \cdot TiO_2$; температура превращения его — 1820°. Показатели светопреломления следующие:

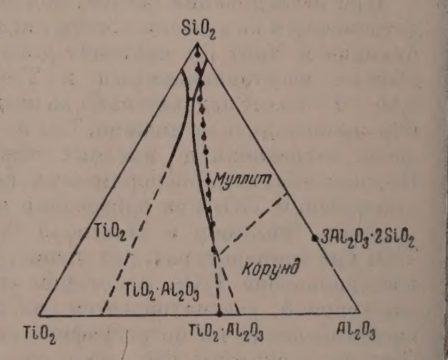


Фиг. 1. Диаграмма состояния системы Al_2O_3—TiO_2 по Лангу, Филлмору и Максвеллу

$$\alpha\text{-}Al_2O_3 \cdot TiO_2:\ n_g\ 1{,}93;\quad n_m\ 1{,}91;\quad n_p\ 1{,}89$$
$$\beta\text{-}Al_2O_3 \cdot TiO_2:\ n_g\ 1{,}99;\quad n_m\ 1{,}97;\quad n_p\ 1{,}95$$

Определением точек плавления конусов, приготовленных из смесей цеттлитского каолина и двуокиси титана, Рике [10] положил начало изучению тройной системы TiO_2—Al_2O_3—SiO_2. Наиболее низкую примерно постоянную т. пл. ~1530°, имели смеси, содержащие от 30 до 70% TiO_2. Мекензи [14], определив плавление палочек из кремнезема с добавками до 6% Al_2O_3, показал, что двуокись титана снижает температуру плавления примерно наполовину меньше, чем глинозем.

Агамави и Уайт [7] подробно исследовали систему TiO_2—Al_2O_3—SiO_2. Проведя предварительное исследование по методу плавления конусов, они изучали затем равновесия по методу закалки. На основании полученных результатов были построены равновесные диаграммы линии SiO_2—$Al_2O_3 \cdot TiO_2$ и тройной системы, представленной на фиг 2. В системе имеются три инвариантные точки, однако состав одной из них установить авторам не удалось. Это была точка для полей муллита, корунда и $Al_2O_3 \cdot TiO_2$; ее положение авторы искали в области возможного пересечения границы муллит — титанат алюминия с границей муллит — корунд, считая, что последняя граница берет начало в перитектической точке системы глинозем — кремнезем, установленной Боуэном и Грейгом [15]. Неправильное представление о положении границы муллит — корунд привело к тому, что их усилия найти корунд и определить инвариантную точку не увенчались



Фиг. 2. Диаграмма состояния системы TiO_2—Al_2O_3—SiO_2 по Агамави и Уайту

успехом. Как будет видно из результатов настоящей работы, положение данной точки значительно отличается от того, где ее искали Агамави и Уайт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

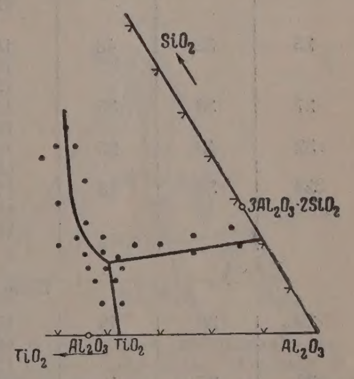
Определение степени восстановления TiO_2. Из литературы по изучению систем, содержащих двуокись титана, видно, что восстановление четырехвалентного титана при построении диаграммы исследователями не учитывалось, так как практически лишь весьма незначительная доля титана находится в низшей валентности.

В нашей работе синтез образцов осуществлялся плавлением смесей в электрической дуге. Сплавленные препараты были окрашены почти в черный цвет, что могло быть вызвано восстановлением титана под действием высокой температуры дуги и восстановительной атмосферы. Для определения степени восстановления образца навеска состава TiO_2— 37%, Al_2O_3— 51% и SiO_2— 12% после плавления в дуге нагревалась в трубчатой печи на платиновой лодочке при температуре от 600 до 900° в течение 5 час. с промежуточным охлаждением и взвешиванием. Цвет образца изменился до белого; вес увеличился на 0,05%. Это увеличение веса на основании пересчета по реакции

$$2Ti_2O_3 + O_2 \rightarrow 4TiO_2$$

соответствует содержанию в образце 0,52% Ti_2O_3, или 1,4% от общего содержания TiO_2. Остальные образцы, по которым проводилось изучение тройной системы, содержали TiO_2 менее 37% и, следовательно, количество Ti_2O_3 в них было ниже 0,5%. Такое количество Ti_2O_3 едва ли настолько повлияет на результаты опытов, чтобы заметно изменить диаграмму состояния. Восстановление двуокиси титана во время отжига практически вряд ли имело место, так как нагревания проводились в инертном газе и длились ~30 сек. и лишь при температуре ниже 1700° доходили до 3 мин.

Методика, применяемая нами для изучения гетерогенных равновесий, описана в предыдущих сообщениях [16].



Фиг. 3. Глиноземистая область системы TiO_2—Al_2O_3—SiO_2 (точками показаны изученные составы)

В глиноземистой области тройной системы установлены границы между полями корунда, муллита и титаната алюминия $Al_2O_3 \cdot TiO_2$. Положение границ определяется по точкам, состав и результаты исследования которых даны в таблице. На фиг. 3 представлена область тройной диаграммы с изученными составами и установленными пограничными линиями. Граница между полями корунда и муллита располагается в соответствии с эвтектикой, найденной нами в системе глинозем — кремнезем. Положение границы между полями муллита и титаната алюминия установлено до состава, содержащего кремнезема 47%. Дальнейшее положение границы определено Агамави и Уайтом [7], которые исследовали составы, содержащие 50% и более кремнезема. Две ветви границы, одна из которых установлена Агамави и Уайтом, а другая настоящим исследованием, разошлись всего на 1%, что свидетельствует о достаточно хорошем совпадении результатов. Направление границы между полями корунда и титаната алюминия согласуется с эвтектической точкой двойной системы TiO_2—Al_2O_3, установленной работами других авторов [8, 11, 12].

Таблица

Результаты закалки образцов в системе TiO_2 — Al_2O_3 — SiO_2

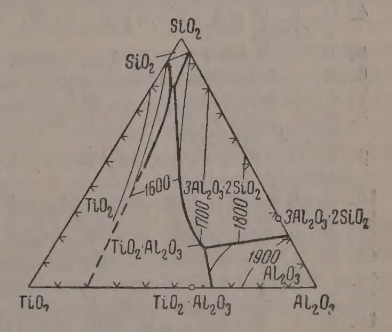
Состав в вес. %			Температура в °C	Время	Фазы*
TiO_2	Al_2O_3	SiO_2			
			Граница между полями корунда и муллита		
			Поле корунда		
30	55	15	1800	15 сек.	Стекло
			1750	15 »	К + стекло
			1700	15 »	Т + М + стекло
15	67	18	1800	10 »	К + стекло
			1750	10 »	К + М + стекло
5	75	20	1850	15 »	К + стекло
			Поле муллита		
30	53	17	1750	15 »	Стекло
			1720	15 »	Стекло
			1680	15 »	М + Т + стекло
25	55	20	1800	10 »	Стекло
			1750	10 »	М + стекло
20	60	20	1800	15 »	Стекло
			1750	15 »	М + стекло
13	65	22	1850	10 »	Стекло
			1800	10 »	М + стекло
5	72	23	1850	15 »	М + стекло (очень мало)
			Граница между полями муллита и титаната алюминия		
			Поле муллита		
25	28	47	1600	3 мин.	Стекло
			1550	3 »	М + Т + стекло (лежит на границе)
25	32	43	1650	3 »	Стекло
			1600	3 »	М + стекло
			1550	3 »	М + Т + стекло
27	38	35	1700	3 »	Стекло
			1650	3 »	М + стекло
32	43	25	1650	1 »	Стекло
			1600	1 »	М + стекло
32	50	18	1700	30 сек.	Стекло
			1680	30 »	М + стекло
			1650	30 »	М + Т + стекло
			Поле титаната алюминия		
29	28	43	1550	3 мин.	Стекло
			1530	3 »	Т + стекло
			1500	3 »	Т + М + стекло
33	27	40	1600	3 »	Стекло
			1550	3 »	Т + стекло
35	35	30	1640	2 »	Стекло
			1590	2 »	Т + стекло
35	43	22	1700	10 сек.	Стекло
			1680	10 »	Т + стекло
			1650	10 »	Т + М + стекло
40	40	20	1700	20 »	Стекло
			1650	20 »	Т + стекло
36	46	18	1700	1 мин.	Стекло
			1650	1 »	Т + стекло
37	48	15	1750	10 сек.	Стекло
			1700	10 »	Т + стекло

* К — корунд; М — муллит; Т — титанат алюминия.

Продолжение таблицы

Состав в вес. %			Темпера-тура в °С	Время	Фазы
TiO_2	Al_2O_3	SiO_2			
Граница между полями корунда и титаната алюминия					
Поле корунда					
30	35	15	1800	15 сек.	Стекло
			1750	15 »	К + стекло
			1700	15 »	Т + М + стекло
33	55	12	1750	10 »	Стекло
			1700	10 »	К + Т + стекло (лежит близко к границе)
34	59	7	1770	30 »	К + стекло
Поле $Al_2O_3 \cdot TiO_2$					
33	52	15	1750	10 сек.	Стекло
			1700	10 »	Т + К + стекло (лежит близко к границе)
37	51	12	1750	10 »	Т + стекло
			1700	10 »	Т + стекло
38	55	7	1770	30 »	Т + стекло

В изученной области тройной системы $TiO_2—Al_2O_3—SiO_2$ установлена одна инвариантная точка; ее состав: TiO_2—32%, Al_2O_3— 52%, SiO_2—16% и температура плавления 1710°. Являясь общей для полей корунда, муллита и титаната алюминия, эта точка носит реакционный характер, так как лежит вне поля фазового треугольника этих соединений. Реакционный характер этой точки подтверждается и ходом кристаллизации пробы, взятой из поля корунда и имеющей состав: TiO_2— 30%, Al_2O_3—55% и SiO_2—15% (см. таблицу). При температуре 1750° из расплава кристаллизуется корунд, а при 1700° выделяется совместно титанат алюминия и муллит, тогда как корунд отсутствует.



Фиг. 4. Диаграмма состояния системы $TiO_2—Al_2O_3—SiO_2$ Агамави и Уайта, дополненная результатами настоящей работы (границы в глиноземистой области)

Найденное положение инвариантной точки для полей корунда, муллита и титаната алюминия, как отмечено выше в литературном обзоре, не совпадает с тем, где пытались найти ее Агамави и Уайт [7]. Они считали, что эта точка должна располагаться на уровне примерно 25% кремнезема. В своих предположениях они не могли не считаться с возможным направлением границы муллит — корунд. Будучи уверенными, что граница идет из реакционной точки двойной системы глинозем — кремнезем, установленной Боуэном и Грейгом [14], они, вероятно, не допускали возможности большого наклона данной пограничной линии.

На фиг. 4 показана диаграмма состояния тройной системы $TiO_2—Al_2O_3—SiO_2$ с нанесенными изотермами, объединяющая данные Агамави и Уайта и настоящей работы. На диаграмме имеется поле титаната алюминия; по изотерме 1820° оно разделяется на два участка, отвечающие высокотемпературной α- и низкотемпературной β-модификации титаната алюминия в соответствии с данными Ланга, Филлмора и Максвелла [8]. В работе последних авторов высказывается предположение о возможности ин-

конгруэнтного плавления титаната алюминия, хотя, как они сами отмечают, имеется больше данных о его плавлении без разложения. Наличие поля титаната алюминия в данной тройной системе, непосредственно примыкающего к фигуративной точке $Al_2O_3 \cdot TiO_2$, является дополнительным аргументом в пользу конгруэнтного характера плавления титаната алюминия.

Приношу глубокую благодарность за советы и постоянное внимание к выполненной работе руководителю физико-химической лаборатории Института химии силикатов АН СССР Н. А. Торопову.

ВЫВОДЫ

1. Построена диаграмма состояния глиноземистой области тройной системы $TiO_2—Al_2O_3—SiO_2$.

2. Направление границы между полями корунда и муллита согласуется с эвтектической точкой, найденной нами ранее в системе глинозем—кремнезем.

3. Положение инвариантной точки для полей корунда, муллита и титаната алюминия значительно отличается от предложенного Агамави и Уайтом. Эти авторы не могли найти указанную точку, так как исходили из неправильной диаграммы Боуэна и Грейга.

4. Полученные результаты подтверждают представление о конгруэнтном характере плавления титаната алюминия.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ehrlich, Z. Elektrochem. 45, 362 (1939).
2. А. А. Русаков и Г. С. Жданов, ДАН 76, 3 (1951).
3. G. L. Humphry, J. Am. Chem. Soc. 73, 1587 (1951).
4. Н. Е. Филоненко, В. И. Кудрявцев и И. В. Лавров, ДАН 86, 3 (1952).
5. B. F. Naylor, J. Am. Chem. Soc. 68, 1077 (1946).
6. R. C. Devries, R. Roy, Am. Ceram. Soc. Bull. 33, 12 (1954).
7. J. M. Agamawi, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. 51, 5 (1952).
8. S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell, J. Res. Nat. Bur. Standards 48, 4 (1952).
9. R. C. Devries, R. Roy, E. F. Osborn, Trans. Brit. Ceram. Soc. 53, 9 (1954).
10. R. Rieke, Sprechsaal 41, 405 (1908).
11. H. V. Wartenberg, H. J. Reusch, Z. anorg. Chem. 207, 10 (1932).
12. E. N. Bunting, J. Res. Nat. Bur. Standards 11,5, 722 (1933).
13. В. А. Брон и Подногин, ДАН 91, 93 (1953).
14. J. Mackenzi, Trans. Brit. Ceram. Soc. 51, 136 (1952).
15. N. L. Bowen, J. W. Greig, J. Am. Ceram. Soc. 7, 4 (1924).
16. Ф. Я. Галахов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 525.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

М. М. ДУБИНИН и Е. Г. ЖУКОВСКАЯ

ОБ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ПО ПАРАМ БЕНЗОЛА И АЗОТА

Пары азота и бензола применяются в качестве стандартных веществ при исследовании и оценке адсорбционных свойств активных углей. За рубежом обычно пользуются азотом при измерениях изотерм адсорбции при —195° в широком интервале равновесных давлений. В СССР для этой же цели в качестве стандартного пара преимущественно применяется бензол при температуре опытов в 20°. До настоящего времени еще не установлено соответствие адсорбционных свойств активных углей по этим двум стандартным парам. Решению этой задачи и посвящено настоящее исследование.

Вследствие аполярности углерода физическая адсорбция газов и паров является результатом проявления только дисперсионных сил, так как роль электростатических составляющих взаимодействия весьма невелика. В общем случае пористых углеродных адсорбентов, таких как активные угли, мы встречаемся с адсорбентами с энергетически неоднородной поверхностью. Можно назвать по меньшей мере две причины такой неоднородности; первая — обязана беспорядочному расположению элементарных кристаллитов углерода у поверхности адсорбента, которая приобретает как бы мозаичную структуру, образованную различными кристаллическими плоскостями. Вторая причина обусловлена эффектом повышения адсорбционных потенциалов в мелких порах активного угля в результате наложения полей противоположных стенок пор, сравнимых по размерам с адсорбируемыми молекулами. Типичным примером проявления энергетической неоднородности поверхности является резкое уменьшение дифференциальных теплот адсорбции в зависимости от заполнения.

Для активных углей со столь резко выраженной энергетической неоднородностью поверхности не применимы теории физической адсорбции, основанные на допущении однородной поверхности адсорбентов (см., напр., [1]). Для описания экспериментальных данных наиболее применима потенциальная теория адсорбции, предложенная Поляни [2, 3] и получившая дальнейшее развитие в наших исследованиях, изложенных в обобщенном виде в [4]. Поэтому анализ результатов опытов будет основан на потенциальной теории адсорбции.

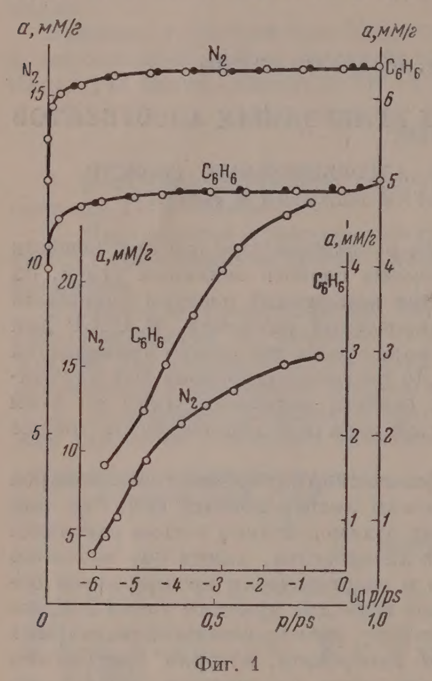
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования применялись типичные образцы активных углей первого структурного типа [5], для которых эффект повышения адсорбционных потенциалов в микропорах заключался во всем практически осуществимом интервале величин. Все образцы углей были получены в лабораторных условиях путем активирования предварительно карбонизованных зерен или гранул во вращающейся печи углекислым газом или водяным паром при постоянной температуре в пределах от 850 до 950°. Активные угли отличались по исходным карбонизованным материа-

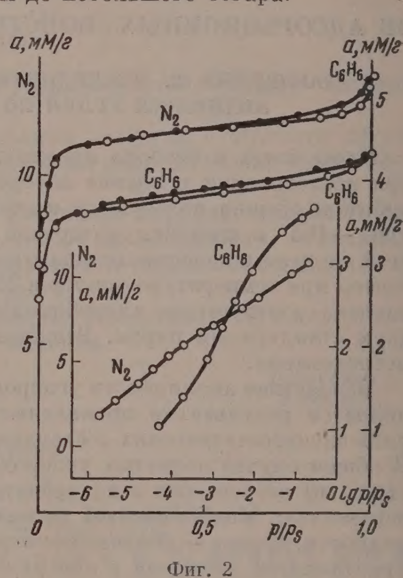
лам и по величинам обгаров при активировании. Ниже приводятся основные сведения об образцах активных углей:

1) АУ 3 и 7. Получены по [6] из карбонизованной сахарозы путем активирования углекислым газом при 850° до обгаров ~10 и 40%.

2) АУ 2. Получен по [7, 8] термическим разложением в вакууме при медленном повышении температуры до 700° предварительно брикетированного порошка поливинилиденхлорида с последующим дополнительным активированием углекислым газом до небольшого обгара.



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ2. Шкала величин адсорбции азота расположена слева и соответственно для бензола справа. На фиг. 1—3 десорбционные точки обозначены черными кружками

Фиг. 2. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ 8

3) АУ 1, 4, 5 и 6. Образцы гранулированных углей прогрессирующей активации (1, 4 и 6) на основе карбонизованного растительного сырья и древесной смолы. Активированы до обгаров 20—50% углекислым газом при 900—950°.

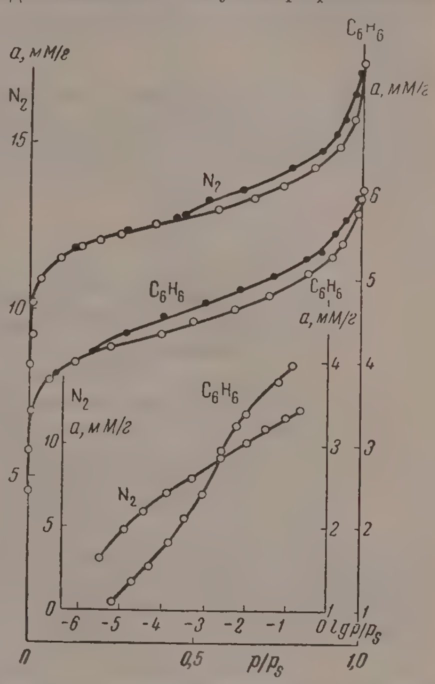
4) АУ 8 и 9. Гранулированные активные угли на основе ископаемых углей и древесной смолы. Активированы углекислым газом или водяным паром при температуре около 950°.

Исследование изотерм сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° производилось по вакуумному методу сорбционных весов. Установка и техника исследования детально описаны в [9]. Образцы активных углей дробились и применялись для опытов в виде фракции зерен, задержанной при рассеве между ситами с круглыми отверстиями, с диаметрами 0,5 и 1,0 *мм*. Навеска угля составляла 90—140 *мг*. Предварительное эвакуирование углей производилось при 450° на протяжении 8 час. до достижения вакуума $<10^{-6}$ *мм* рт. ст. В ряде случаев опыты с бензолом и азотом ставились с одними и теми же навесками угля. Как правило, измерения изотерм адсорбции повторялись не менее 2 раз.

Особое внимание обращалось на достижение состояния сорбционного равновесия. В адсорбционной области изотерм равновесие обычно устанавливалось за 1—1,5 час., а адсорбционные и десорбционные точки хо-

рошо укладывались на одну и ту же кривую. Значительно более медленно достигалось равновесие в капиллярно-конденсационной области изотерм, в особенности при сорбции (1,5—4 час.).

В качестве примеров на фиг. 1—3 изображены характерные изотермы сорбции и десорбции паров бензола и азота. На каждой фигуре начальные участки изотерм дополнительно представлены в полулогарифмической шкале. Изотермы сорбции и десорбции для АУ 2, 3 и 7 обратимы во всем изученном интервале равновесных давлений и по общему характеру аналогичны изотермам для АУ 2, изображенным на фиг. 1. Область гистерезиса при высоких относительных давлениях отсутствует или не разрешима в пределах точности измерений. Изотермы для АУ 8 и 9 характеризуются обратимой адсорбционной областью до точек начала гистерезисных петель и несовпадением сорбционных и десорбционных ветвей изотерм в интервале высоких относительных давлений. Гистерезисные петли полого поднимаются в соответствии с относительно небольшим объемом пор угля, в которых происходит капиллярная конденсация (см. фиг. 2 для угля АУ 8). Изотермы сорбции и десорбции для АУ 1, 4, 5 и 6, типичным примером которых являются изотермы АУ 5, изображенные на фиг. 3, отличаются более крутым подъемом сорбционной и десорбционной ветвей в области гистерезиса. Для этих углей объем пор, заполняемых в результате капиллярной конденсации, значительно больше, в особенности при давлениях, приближающихся к состоянию насыщения. Наличие и характер гистерезисной петли на изотермах сорбции в основном зависят от развития объема переходных пор активных углей и его распределения по размерам пор.



Фиг. 3. Изотермы сорбции и десорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на АУ 5

Для адсорбционных ветвей изотерм адсорбции изученных образцов активных углей в широком интервале равновесных давлений применимо уравнение:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s/p)^2}, \tag{1}$$

где W_0— предельный объем адсорбционного пространства; B — константа, характеризующая кривизну изотермы; v — объем миллимоля ожиженного пара при температуре опыта T; β — коэффициент аффинности характеристической кривой [5]. В линейной форме уравнение изотермы адсорбции (1) имеет вид:

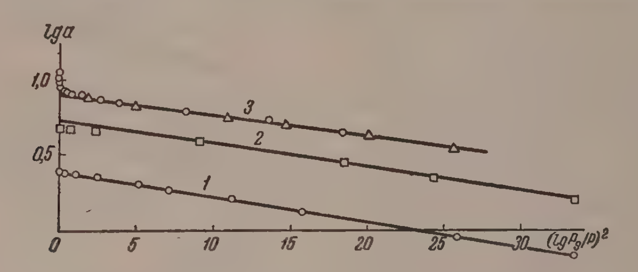
$$\lg a = C - D (\lg p_s/p)^2, \tag{2}$$

$$C = \lg \frac{W_0}{v}, \tag{3}$$

$$D = 0{,}434\, B\, \frac{T^2}{\beta^2}. \tag{4}$$

На фиг. 4 изображены типичные изотермы адсорбции в линейной форме паров бензола и азота с различным характером отклонения экспериментальных точек от прямых в области высоких относительных давлений за интервалом применимости уравнения. К типу 3 относятся изотермы сорбции паров бензола и азота для АУ 1, 4, 5, 6, 8 и 9 с ясно выраженными гистерезисными петлями. Изотермы сорбции без гистерезисных петель для АУ 3 и 7 принадлежат к типу 1. Для АУ 2 изотерма азота относится к типу 1, а бензола — к типу 2, который наблюдался только для одной системы уголь — пар.

В табл. 1 и 2 приведены константы уравнения изотермы адсорбции (2) для всех изученных образцов активных углей и указаны интервалы относительных давлений, в которых уравнение удовлетворяет эксперименталь-



Фиг. 4. Изотермы адсорбции паров бензола и азота в линейной форме по уравнению (2): *1* — бензол, 20°, АУ 3; *2* — бензол, 20°, АУ 2; *3* — азот, —195°, АУ 4

ным данным. В таблицах помещены величины относительных давлений $(p/p_s)_0$ для точек начала гистерезиса и соответствующие им объемы сорбированных паров в ожиженном состоянии, которые условно обозначены как объемы микропор углей $v_{ми}$. Через v_s обозначены предельные сорбционные объемы:

$$v_s = a_s v, \tag{5}$$

где a_s — предельная величина сорбции при $p/p_s = 1$, причем по [10] разность:

$$v_п = v_s - v_{ми} \tag{6}$$

можно также условно назвать объемом переходных пор.

В таблицах активные угли расположены в порядке возрастающих величин констант D уравнения (2) для бензола или, согласно (4), констант B уравнения (1). Этот ряд углей в основном сохраняется в табл. 2 для азота.

Таблица 1

Сорбция паров бензола при 20°

АУ	C	$D \cdot 10^2$	Интервал применимости p/p_s	Точка начала гистерезиса $(p/p_s)_0$	Точка начала гистерезиса $v_{ми}$ в $см^3/г$	$v_п$ в $см^3/г$	$s_п$ в $м^2/г$	v_s в $см^3/г$
1	0,320	1,43	$3 \cdot 10^{-6}$—$1 \cdot 10^{-1}$	0,175	0,192	0,076	32,3	0,268
2	0,728	1,52	$1,2 \cdot 10^{-6}$—$4 \cdot 10^{-3}$	—	0,426	0,022	—	0,448
3	0,387	1,66	$1,2 \cdot 10^{-6}$—$1,5 \cdot 10^{-1}$	—	0,211	0,007	—	0,218
4	0,450	2,12	$2 \cdot 10^{-5}$—$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,175	0,249	0,115	67,1	0,364
5	0,613	2,35	$2,5 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-1}$	0,175	0,360	0,167	80,7	0,527
6	0,540	2,62	$2,5 \cdot 10^{-5}$—$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,180	0,284	0,178	98,9	0,462
7	0,757	2,77	$1 \cdot 10^{-5}$—$4 \cdot 10^{-3}$	—	0,505	0,015	—	0,520
8	0,610	3,16	$2 \cdot 10^{-5}$—$1,5 \cdot 10^{-1}$	0,175	0,346	0,098	33,9	0,444
9	0,570	3,72	$3 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-1}$	0,170	0,348	0,090	45,3	0,438

Таблица 2

Сорбция паров азота при — 195°

АУ	C	$D\cdot10^6$	Интервал применимости p/p_s	Точка начала гистерезиса		$v_п$ в $см^3/г$	$s_п$ в $м^2/г$	v_s в $см^3/г$
				$(p/p_s)_0$	$v_{ми}$ в $см^3/г$			
1	0,792	1,08	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,47	0,233	0,040	23,2	0,273
2	1,210	0,933	$2\cdot10^{-5}$—$1,5\cdot10^{-1}$	—	0,548	0,005	—	0,553
3	0,880	1,08	$8\cdot10^{-6}$—$1,5\cdot10^{-1}$	—	0,270	0,002	—	0,272
4	0,890	1,27	$1,5\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,45	0,302	0,072	48,1	0,374
5	1,075	1,59	$1\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-1}$	0,45	0,445	0,141	65,2	0,586
6	0,953	1,67	$2\cdot10^{-5}$—$7\cdot10^{-2}$	0,44	0,354	0,112	83,3	0,466
7	1,163	1,78	$1\cdot10^{-5}$—$1,5\cdot10^{-1}$	—	0,512	0,008	—	0,520
8	1,035	2,03	$1\cdot10^{-5}$—$1,5\cdot10^{-1}$	0,50	0,398	0,087	21,2	0,465
9	0,978	2,28	$2\cdot10^{-5}$—$7\cdot10^{-2}$	0,40	0,369	0,073	37,2	0,442

На основании опытных данных можно сделать вывод о применимости уравнения изотермы адсорбции (1) в широком интервале относительных давлений.

Относительные давления для точек начала гистерезиса для различных углей заключаются в узких интервалах величин 0,170—0,180 для бензола и 0,40—0,50 для азота. Для средних значений этих величин, т. е. $(p/p_s)_0 = 0,175$ для бензола и $(p/p_s)_0 = 0,45$ для азота, вычислены по изотермам сорбции объемы микропор для АУ 2, 3 и 7. Приведенные в табл. 1 и 2 объемы микро- и переходных пор различаются существенно для всех изученных образцов активных углей. Предельные величины сорбции паров бензола и азота для АУ 1—5, стоящих в начале ряда углей, также нельзя считать одинаковыми.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. По константам уравнения изотермы адсорбции (2) $C_Б$ для бензола и $C_А$ для азота были вычислены предельные объемы адсорбционного пространства $W_0^Б$ и $W_0^А$, приведенные в табл. 3. В этой же табл. 3 помещены константы B уравнения изотермы адсорбции для бензола, принятого в качестве стандартного пара ($\beta = 1$), и коэффициенты аффинности β характеристических кривых азота, вычисленные по значениям констант $D_Б$ и $D_А$ для бензола и азота, взятых из табл. 1 и 2. Расчет проведен по формуле, вытекающей из (4) для принятых условий опытов:

$$\beta = 0,264\sqrt{\frac{D_Б}{D_А}}. \qquad (7)$$

По данным табл. 3 константы B для изученных образцов активных углей практически равномерно заполняют весь интервал величин, известный для адсорбентов первого структурного типа. За исключением АУ 1, коэффициенты аффинности β изменяются не очень существенно, и в качестве среднего значения можно применять $\beta = 0,33 \pm 0,01$, практически совпадающее с отношением па-

Таблица 3

Константы уравнения изотермы адсорбции и коэффициенты аффинности характеристических кривых

АУ	$B\cdot10^6$	β	Азот $W_0^А$	Бензол $W_0^Б$	$W_0^А / W_0^Б$
1	0,382	[0,303]	0,216	0,186	1,16
2	0,407	0,336	0,568	0,475	1,20
3	0,445	0,328	0,264	0,217	1,21
4	0,568	0,340	0,270	0,251	1,08
5	0,629	0,320	0,414	0,364	1,14
6	0,702	0,330	0,312	0,308	1,01
7	0,742	0,328	0,506	0,508	1,00
8	0,910	0,340	0,378	0,361	1,05
9	1,00	0,336	0,331	0,330	1,01

рахоров азота $P_А$ и бензола $P_Б$, вычисленных по инкрементам, данным Сагденом [11]:

$$\beta = \frac{P_А}{P_Б} = \frac{70,0}{207,1} = 0,338. \quad (8)$$

Выражение (8) предложено Васьковским [12] в развитие приближенного метода вычисления коэффициентов аффинности, данного Дубининым и Тимофеевым [13]. Совпадение опытного и вычисленного значений коэффициентов аффинности позволяет сделать вывод о том, что в процессах адсорбции паров азота и бензола определяющую роль играют дисперсионные силы.

Вычисленные по опытам с азотом предельные объемы адсорбционного пространства для АУ 1—5 существенно превышают предельные объемы адсорбционного пространства, определенные по бензолу. Так как активные угли, для которых характерны относительно малые значения констант B, содержат мелкие микропоры, то различие в величинах $W_0^А$ и $W_0^Б$ естественно отнести за счет эффекта ультрапористости, т. е. недоступности части наиболее мелких микропор для более крупных молекул бензола. Но в таком случае разность предельных объемов адсорбционного пространства должна в принципе совпадать для каждого угля с разностью предельных сорбционных объемов v_s. Величины этих разностей сопоставляются в табл. 4.

Таблица 4

Недоступные для молекул бензола объемы пор активных углей, заполняющихся при сорбции паров азота

АУ	$W_0^А - W_0^Б$ в $см^3/г$	$v_s^А - v_s^Б$ в $см^3/г$	Среднее значение в $см^3/г$
1	0,030	0,005	0,017
2	0,093	0,105	0,099
3	0,047	0,054	0,050
4	0,019	0,010	0,015
5	0,050	0,059	0,055
6	0,004	0,004	0,004
7	0	0	0
8	0,017	0,021	0,019
9	0,001	0,004	0,002

Если не обращать внимания на данные для АУ 1, составляющие исключение, то для остальных углей разности предельных объемов адсорбционного пространства W_0 и предельных сорбционных объемов v_s, определенные независимыми способами, достаточно близки, в особенности, если учесть трудности точного измерения v_s. Разности $\Delta_1 = W_0^А - W_0^Б$ можно считать для каждого угля в качестве поправок на эффект ультрапористости, выражающих объемы микропор углей, заполняемые при адсорбции молекулами азота, но недоступные для более крупных молекул бензола. Таким образом, различия для каждого образца угля в величинах W_0 и, соответственно, v_s для опытов с парами азота и бензола, обязано эффекту ультрапористости. Следует заметить, что по неупоминавшимся деталям получения АУ 8 можно ожидать развития в этом образце некоторого объема весьма мелких микропор.

2. Средние значения равновесных относительных давлений $(p/p_s)_0$ для точек начала гистерезиса составляют для изотерм адсорбции бензола 0,175 и азота 0,45. Если воспользоваться уравнением Кельвина для этих веществ, имеющим для условий опытов вид:

$$r_k^Б = \frac{9,15}{\lg p_s/p} \cdot 10^{-8}\ см \quad (9)$$

и

$$r_k^А = \frac{4,14}{\lg p_s/p} \cdot 10^{-8}\ см, \quad (10)$$

то легко вычислить по значениям $(p/p_s)_0$ эффективные кельвиновские радиусы $r_k^Б$ и $r_k^А$ свободного пространства между адсорбционными пленками, составляющие $r_k^Б$ $(12,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$ *см* для опытов с бензолом и $r_k^А$ $(11,9 \pm 1,7) \cdot 10^{-8}$ *см* для опытов с азотом. Таким образом, началу необратимой капиллярной конденсации паров бензола и азота, т. е. точ-

кам начала гистерезиса на изотермах сорбции, отвечают практически одинаковые радиусы свободного пространства между адсорбционными пленками в порах активных углей. Естественно, что в данном случае речь идет о соответствующих изученным образцам углей 1, 4, 5, 6, 8 и 9 эквивалентных модельных сорбентах с цилиндрическими или монотонно-коническими порами [14].

По изотермам адсорбции паров бензола при 20° и азота при —195° на непористой термически обработанной в вакууме при 950° саже со сферическими частицами и известной величиной удельной поверхности s можно определить средние статистические толщины адсорбционных слоев l по величинам адсорбции a_0 *мМ/г* для равновесных давлений $(p/p_s)_0$, отвечающих точкам начала гистерезиса для изотерм активных углей

$$l = \frac{a_0 v}{s}, \tag{11}$$

где v — объем 1 *мМ* ожиженного пара при температуре опыта. Воспользовавшись опытными данными [15, 16], мы получили для паров бензола при 20° и $p/p_s = 0{,}175$ $l_Б = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ *см* и паров азота при —195° и $p/p_s = 0{,}45$ $l_А = 5{,}2 \cdot 10^{-8}$ *см*. Эффективные радиусы пор активных углей

$$r = r_k + l \tag{12}$$

для начала капиллярной конденсации будут составлять для паров бензола $r^Б = 1{,}58 \cdot 10^{-7}$ *см* и паров азота $r^А = 1{,}73 \cdot 10^{-7}$ *см*. Следовательно, точкам начала гистерезиса изотерм сорбции паров бензола и азота отвечают различные объемы пор угля, заполненные ожиженными парами этих веществ в результате адсорбции и капиллярной конденсации. Наряду с эффектом ультрапористости это обстоятельство является второй причиной различия объемов микропор активных углей $v^Б_{ми}$ и $v^А_{ми}$, определенных по точкам начала гистерезиса изотерм сорбции паров бензола и азота (табл. 1 и 2).

Условие равного объемного заполнения пор активного угля бензолом и азотом в результате адсорбции и капиллярной конденсации будет отвечать большему относительному давлению паров бензола $(p/p_s)_1$, для которого $r^Б_k + l_Б = 1{,}73 \cdot 10^{-7}$ *см*. Определяя отсюда кельвиновский радиус $r^Б_k$, легко получим по уравнению (10) $(p/p_s)_1 = 0{,}21$. Для этого давления сорбционный объем бензола $W_Б$, соответствующий десорбционной ветви изотермы, будет равен сорбционному объему азота $W_А$, при условии, что последняя величина включает только объем пор угля, доступный как для молекул азота, так и бензола. Величина этой поправки Δ_2, выраженная в объемах жидкости, будет составлять:

$$\Delta_2 = (a_1 - a_0)\, v, \tag{13}$$

где a_1 — величина сорбции паров бензола по десорбционной ветви изотермы для равновесного давления $(p/p_s)_1 = 0{,}21$ и a_0 — величина сорбции для точки начала гистерезиса, т. е. для $(p/p_s)_0 = 0{,}175$.

Третьей причиной различия объемов $v^Б_{ми}$ и $v^А_{ми}$ являются неодинаковые объемы полимолекулярных адсорбционных слоев бензола и азота на поверхности $s_п$ более крупных пор (переходных пор), не заполненных объемно при равновесных давлениях, отвечающих точкам начала гистерезиса изотерм сорбции. Так как толщина адсорбционного слоя азота $l_А = 5{,}2 \cdot 10^{-8}$ *см* больше толщины адсорбционного слоя бензола $l_Б = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$ *см*, то поправка на разность объемов адсорбционных слоев Δ_3 выразится так:

$$\Delta_3 = (l_А - l_Б)\,\bar{s}_п = 1{,}5 \cdot 10^{-8} \cdot \bar{s}_п, \tag{14}$$

где $\bar{s}_п$ — удельная поверхность переходных пор, которая может быть оценена по величине поверхности адсорбционной пленки в переходных порах угля по [17]. В табл. 1 и 2 приведены вычисленные таким спо-

собом удельные поверхности переходных пор $s_п$. Расчет по десорбционным ветвям изотерм бензола даст величины поверхностей на 20—40% большие, чем по азоту. Причиной такого грубого расхождения является недостаточно точное графическое определение положения точек начала гистерезиса на изотермах. Возможно, что условие $s_п^Б = s_п^А$ облегчило бы решение этой задачи. В формуле (14) применялись средние значения удельных поверхностей $\bar{s}_п = \frac{1}{2}(s_п^Б + s_п^А)$.

Таблица 5

Сопоставление объемов микропор активных углей, определенных по точкам начала гистерезиса изотерм сорбции паров азота и бензола

АУ	Азот $v_{ми}^А$	Δ_1	Δ_2	Δ_3	$\Sigma\Delta$	$v_{ми}^А - \Sigma\Delta$	Бензол $v_{ми}^Б$
1	0,238	0,030	0,006	0,004	0,040	0,193	0,192
2	0,548	0,093	0	0	0,093	0,455	0,426
3	0,270	0,047	0	0	0,047	0,223	0,211
4	0,302	0,019	0,011	0,009	0,039	0,263	0,249
5	0,445	0,050	0,007	0,011	0,068	0,377	0,360
6	0,354	0,004	0,027	0,014	0,045	0,309	0,284
7	0,512	0	0	0	0	0,512	0,505
8	0,398	0,017	0,006	0,004	0,027	0,371	0,346
9	0,369	0,001	0,009	0,006	0,016	0,353	0,348

В табл. 5 сопоставляются сорбционные объемы для точек начала гистерезиса изотерм сорбции паров азота и бензола, которые условно были названы объемами микропор $v_{ми}^А$ и $v_{ми}^Б$ для различных активных углей. По данным табл. 5 учет всех перечисленных выше поправок сближает исправленные сорбционные объемы азота для точек начала гистерезиса (предпоследняя графа табл. 5) с аналогичными сорбционными объемами бензола в ряде случаев до практически совпадающих величин. Таким образом, сорбционные объемы различных паров для начала гистерезисной петли не могут в общем случае приниматься за объемы микропор активных углей. Этот вывод совершенно ясно вытекает из изложенных опытов по сорбции паров азота и бензола на различных активных углях.

3. Обязанная проявлению дисперсионных сил физическая адсорбция паров на активных углях первого структурного типа происходит в ограниченном стенками микропор объеме адсорбционного пространства. С этой точки зрения, предельные объемы адсорбционного пространства должны совпадать с объемами микропор активных углей, которые целиком заполняются в результате смыкания адсорбционных слоев на противоположных стенках пор в первичном адсорбционном процессе до начала капиллярной конденсации паров в более крупных переходных порах. Различие в величинах предельных объемов адсорбционного пространства W_0, вычисленных из опытов с различными парами на одном и том же образце активного угля, может быть обязано только эффекту ультрапористости. Адсорбция паров на поверхности более крупных, например переходных пор, в ощутимой степени не сказывается на величинах W_0 [18]. Предельные объемы адсорбционного пространства для паров органических веществ на промышленных активных углях являются постоянными с отклонениями, не превышающими 7% [19]. Все это служит основанием для того, чтобы считать предельные объемы адсорбционного пространства за наиболее рациональную меру объемов микропор активных углей.

В исследованиях прошлых лет было детально обосновано, что сорбционные объемы паров метилового спирта и бензола для точек начала гистерезиса выражают объемы микропор активных углей [10, 20, 21]. В табл. 6 приведено сопоставление определенных таким путем объемов микро-

пор для исследованных активных углей с предельными объемами адсорбционного пространства, отвечающими опытам адсорбции паров бензола.

По данным табл. 6 предельные объемы адсорбционного пространства $W_0^Б$ практически совпадают с объемами микропор $v_{ми}^Б$, определенными старым, более приближенным методом. Небольшое расхождение для АУ2 обязано своеобразному характеру отклонения точек при высоких относительных давлениях от линейной зависимости на графике фиг. 4. Если за более правильные величины объемов микропор активных углей первого структурного типа считать предельные объемы адсорбционного пространства W_0, то разности предельных сорбционных объемов v_s и объемов микропор будут выражать объем пор активных углей, в которых происходит капиллярная конденсация паров, т. е. объем переходных пор $v_п$:

$$v_п = v_s - W_0. \qquad (15)$$

Таблица 6

Объемы микро- и переходных пор активных углей в ***см³/г***

АУ	$v_{ми}^Б$	$W_0^Б$	$v_s^Б - W_0^Б$	$v_s^А - W_0^А$
1	0,19	0,19	0,08	0,06
2	0,43	0,47	—	—
3	0,21	0,22	0,00	0,01
4	0,25	0,25	0,11	0,10
5	0,36	0,36	0,16	0,17
6	0,28	0,31	0,15	0,15
7	0,51	0,51	0,00	0,01
8	0,35	0,36	0,08	0,09
9	0,35	0,33	0,11	0,11

Из опытных данных табл. 6 следует, что вычисленные по формуле (15) объемы переходных пор из опытов с бензолом и азотом являются практически постоянными величинами для каждого образца активного угля, чего далеко нельзя сказать о величинах $v_п$, найденных по старому способу по формуле (6) из опытов с бензолом и азотом (см. табл. 1 и 2). Для активных углей, обладающих весьма мелкими порами и доступными только для молекул азота, объемы микропор, определенные из опытов с азотом $W_0^А$, будут естественно больше найденных из опытов с бензолом $W_0^Б$.

4. Результаты настоящего исследования позволяют сделать вывод о том, что адсорбционные свойства активных углей могут быть на равных основаниях оценены путем измерения изотермы адсорбции как паров бензола при 20°, так и паров азота при —195° в широком интерале равновесных относительных давлений. Однако из-за малых размеров молекул азота ярко проявляется эффект ультрапористости для мелкопористых активных углей. Это приводит к завышенным величинам предельных объемов адсорбционного пространства $W_0^А$ по сравнению с аналогичными объемами W_0, имеющими значение для паров, представляющих практический интерес. Поэтому определенными из опытов с азотом, как стандартным паром, константами W_0 нельзя пользоваться без дополнительных экспериментальных данных для сколь-либо точных вычислений по уравнению (1) величин адсорбции других паров при различных относительных давлениях и температурах. В последнем случае величины упругостей насыщенных паров p_s берутся из таблиц в соответствии с заданной температурой.

Молекулы бензола существенно не отличаются по своим размерам от размеров молекул паров, представляющих технический интерес. Возможная ошибка в частности за счет эффекта ультрапористости, вряд ли будет превышать ±7% от величины W_0, найденной по изотерме адсорбции стандартного пара — бензола [19]. Поэтому определенными по изотерме адсорбции паров бензола константами W_0 и B можно пользоваться для вычислений по уравнению изотермы адсорбции (1) изотерм адсорбции или величин адсорбции других паров для заданной температуры T. Если для данного типа активного угля известно, что $W_0^А/W_0^Б = 1$, то характеристика его адсорбционных свойств по парам бензола или азота является совершенно равнозначной.

5. Достаточно точное определение по уравнению изотермы адсорбции предельных объемов адсорбционного пространства W_0 активного угля для

паров веществ с различными размерами молекул открывает возможность изучения распределения объема микропор по размерам, основанную на методе «молекулярных щупов» [6, 10]. Если ΔW_0 — разность предельных объемов адсорбционного пространства для двух паров с различными эффективными размерами молекул r_1 и r_2, то дифференциальный объем микропор со средним радиусом $\bar{r} = \frac{1}{2}(r_1 + r_2)$ выразится

$$v_d = \frac{\Delta W_0}{\Delta r}, \tag{16}$$

где

$$\Delta r = r_2 - r_1. \tag{17}$$

Имея набор веществ с молекулами разных размеров, форма которых приближается к шарообразной (например, неопентан и др.), возможно описать распределение основной части объема микропор активного угля. В качестве веществ с крупными молекулами целесообразно выбирать фторзамещенные углеводороды, как обладающие значительно более высокой упругостью насыщенного пара. Естественно, что по мере возрастания молекулярного веса веществ необходимо производить измерения изотерм адсорбции соответственно при более высоких температурах. Независимость W_0 от температуры вытекает из потенциальной теории адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Детально изучены адсорбционные свойства ряда образцов активных углей по парам бензола при 20° и парам азота при —195°.
2. Показано, что в обоих случаях адсорбция обязана дисперсионному взаимодействию молекул паров с поверхностью активных углей. Вычислен коэффициент аффинности характеристических кривых азота.
3. Дан анализ основных причин различия сорбционных объемов азота и бензола для точек начала гистерезиса изотерм сорбции.
4. Обоснованы более рациональные методы определения объемов микро- и переходных пор активных углей первого структурного типа.
5. Подвергнут обсуждению вопрос о выборе стандартного пара для характеристики адсорбционных свойств активных углей.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, 1, ИЛ, М., 1948.
2. M. Polanyi, Verh. Dtsch. phys. Ges. 16, 1012 (1914).
3. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 28, 316 (1932).
4. М. М. Дубинин, Исследования в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд. АН СССР, М., 1956.
5. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ 23, 1129 (1949).
6. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Acta phys. chim. 4, 467 (1936).
7. J. R. Dacey, D. G. Thomas, Trans. Faraday Soc. 50, 740 (1954).
8. R. V. Culver, N. S. Heath, Trans. Faraday Soc. 51, 1569, 1575 (1955).
9. Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, А. И. Сарахов и В. В. Серпинский, ЖФХ 31, 712 (1957).
10. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник, АН СССР, 1, М., 1947, стр. 562.
11. Landolt-Börnstein physikalisch-chemische Tabellen, 2 Ergbd. I, 172, 1931.
12. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ДАН 72, 319 (1950).
13. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ЖФХ 21, 1213 (1947).
14. М. М. Дубинин, ЖФХ 30, 1652 (1956).
15. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, ДАН 76, 555 (1951).
16. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН 92, 361 (1953).
17. М. М. Дубинин и Е. Г. Жуковская, ЖФХ 30, 1840 (1956).
18. М. М. Дубинин, Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд. АН СССР, 1953, стр. 72.
19. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Д. П. Тимофеев, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 670.
20. А. В. Киселев, В. П. Древинг и А. Д. Рунов, ДАН 46, 310 (1945).
21. А. В. Киселев и К. Д. Щербакова, ДАН 45, 257 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

Б. М. МИХАЙЛОВ, В. Г. КИСЕЛЕВ и В. С. БОГДАНОВ

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 3. ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ *

Действие излучений высокой энергии на этилен впервые изучали Мунд и Кох [2]; они нашли, что этилен под влиянием α-частиц превращается в водород, метан и жидкие вещества, обладающие запахом керосина или скипидара. Линд с сотрудниками [3] при облучении этилена α-частицами получили водород и в небольшом количестве метан и этан, а также жидкие вещества, которые они не исследовали. Мак-Леннан и Патрик [4], изучавшие радиолиз этилена под действием катодных лучей, обнаружили в продуктах реакции, наряду с H_2 и CH_4, ацетилен и указали, что образующиеся жидкие вещества имеют непредельный характер. Недавно исследовалось действие на этилен γ-лучей [5—7]. Было найдено, что при некоторых условиях этилен под влиянием γ-излучения превращается либо в жидкие продукты, либо в полиэтилен, причем выходы на затраченную энергию достигают величины в несколько тысяч молекул на 100 eV, что свидетельствует о цепном характере реакции.

В данной работе изучались превращения этилена под влиянием быстрых электронов в различных условиях. Исследовалось влияние времени облучения, начального давления, разбавления исходного этилена азотом и водородом. Анализу подвергались как газообразные, так и жидкие продукты реакции.

В опытах по облучению чистого этилена в течение 30 мин. при начальном давлении, равном атмосферному, степень разложения составляет в среднем 35%. При хроматографическом разделении газовых смесей, получавшихся в результате облучения, найдено, что газообразные продукты реакции содержат главным образом углеводороды с четным числом атомов углерода и лишь незначительные количества CH_4. В табл. 1 приведены состав газообразных продуктов реакции и выходы на прореагировавший этилен, причем выходы для CH_4, C_2H_6, C_2H_2, C_4H_{10}, C_4H_8 рассчитаны по углероду.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов облучения этилена и выходы продуктов на прореагировавший этилен

Продукт реакции	CH_4	C_2H_6	C_2H_2	C_4H_{10}	C_4H_8	H_2
Содержание в газовой смеси в% (без этилена)	7	7	39	28	4	15
Выход в %	1,2	2,4	12,7	16,3	2,9	5,0

* Сообщение 2 см. [1].

Из табл. 1 видно, что основными газообразными продуктами радиолиза этилена являются бутан и ацетилен, а не водород и метан, как это отмечалось всеми предыдущими исследователями [2—4].

Следует указать, что по составу продуктов реакции радиолиз этилена под влиянием быстрых электронов резко отличается от пиролиза, в результате которого получаются углеводороды как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода [8], и от полимеризации этилена под влиянием электрического разряда, где основными продуктами реакции в газовой фазе являются водород, этан, ацетилен и бутен-1 [9]. Это различие в продуктах разложения этилена под влиянием различных факторов дает основание полагать, что механизм превращений этилена под влиянием быстрых электронов иной, чем механизм превращений этилена при действии электрических разрядов.

Таблица 2

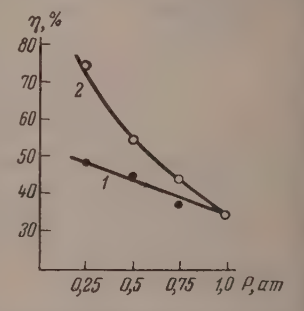
Зависимость конверсии и выходов продуктов радиолиза в процентах на прореагировавший этилен (по углероду) от экспозиции

Продукты реакции	Экспозиция в мин		
	15	30	45
CH_4	2	1,2	1,5
C_2H_6	2	2,4	2,1
C_2H_2	17,5	12,7	10,6
C_4H_{10}	23,1	16,3	15,6
C_4H_8	0,5	2,9	2,5
H_2	2,5	5	5,7
Конверсия	16	35	42,5

Для выяснения влияния времени на течение процесса были поставлены опыты по облучению этилена при различных экспозициях и при прочих равных условиях. Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают,что при сокращении времени облучения выходы бутана и ацетилена быстро возрастают, в то время как выходы других углеводородов, сами по себе незначительные, меняются очень мало. Это может служить подтверждением того, что ацетилен и бутан являются первичными продуктами радиолиза этилена под влиянием быстрых электронов.

Были поставлены также опыты по радиолизу смеси, состоявшей из 75% этилена и 25% водорода при 30-минутной экспозиции. Анализ газовых смесей показал, что в результате реакции получаются те же продукты и в том же соотношении, что и в опытах с чистым этиленом, за исключением метана, выход которого несколько увеличивается. Очевидно, молекулярный водород совершенно не гидрирует этилен под влиянием быстрых электронов. Опыты по облучению этилена при различных начальных давлениях показали, что понижение давления от 1 *атм* до $^1/_4$ *атм* не влияет на состав продуктов реакции, но несколько повышает степень разложения этилена (фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимость степени разложения этилена(η) от начального давления и разбавления азотом: *1* — зависимость от разрежения; *2* — зависимость от разбавления

В табл. 3 приведены результаты опытов по облучению этилена, разбавленного азотом в различных соотношениях при 30-минутной экспозиции. Сравнение результатов отдельных опытов, содержащихся в табл. 3, показывает, что разбавление этилена азотом, значительно повышая степень разложения этилена и выход водорода, в то же время сильно снижает выход газообразных углеводородов. Азот, таким образом, играет роль передатчика энергии и, кроме того, заметно влияет на характер реакции, хотя это влияние трудно объяснимо. На фиг. 1 дается графическое изображение зависимости степени разложения этилена от начального давления и разбавления азотом, причем давление и концентрация этилена даны в одной шкале (концентрация этилена в смесях с азотом выражена через парциальное давление).

Следует указать, что как при разрежении, так и при разбавлении азотом падает выход на 100 eV (G), который для чистого этилена определялся в специальных дозиметрических опытах и был найден равным 16 молекулам на 100 eV. Эту же величину можно получить из формулы, предложенной для определения G в процессе полимеризации этилена под влиянием γ-излучения [6]. Формула имеет вид

$$G = 16 + 1{,}49\left(\frac{A}{B}\right)^{\frac{1}{2}},$$

где A — величина, зависящая от плотности этилена; B — величина, зависящая от плотности ионизации. Выражение $\frac{A}{B}$ тем больше, чем больше

Таблица 3

Зависимость выходов газообразных продуктов реакции в процентах на прореагировавший этилен и степени разложения от содержания азота в исходной смеси

Продукты реакции	Содержание N_2 в смеси в %			
	0	25	50	75
C_2H_2	12,7	8,5	6,3	4,5
C_4H_8	2,9	1,5	1,0	—
C_nH_{2n+2}	12,6	8,5	7,0	6,0
H_2	5,0	6,5	9,5	9,0
Степень разложения в %	35	44	55	75
Выход газообразных продуктов в % (без H_2)	28,2	18,5	14,3	10,5

преобладают цепные процессы, и обращается в нуль, если эти процессы отсутствуют. Отсюда следует, что радиолиз этилена под влиянием быстрых электронов идет не по цепному механизму.

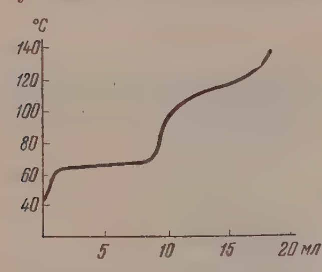
Для установления состава жидких продуктов полимеризации был проведен опыт по облучению этилена в проточно-циркуляционной системе: газ подавался в реакционную камеру из баллона со скоростью 5,5 *л/час*, и, пройдя через ловушки, охлаждавшиеся до —80°, частично возвращался вентилятором обратно в камеру со скоростью 30—32 *л*/час, что соответствует экспозиции в 3,4 мин. За время опыта, продолжавшегося 71 час, в систему было введено 380 *л* этилена; после окончания опыта было собрано 73,5 *г* жидких продуктов, которые были разогнаны на фракции. В полученных фракциях определялись показатель преломления, молекулярный вес, содержание кратных связей по способу бромных чисел и сульфированием. Полученные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Фракции	Количество в % к общей массе	Т. кип. в °C (p в *мм* рт. ст.)	$n^{20}D$	Мол. вес	Степень ненасыщ. по способу бромных чисел в %	Суммарное содержание ароматич. и непред. углеводородов
I	1,2	42—63	1,3740	86,5	—	—
II	5,5	63—69	1,3815	88,0	26	12,5
III	9,1	69—130	1,4060	114,5	39	30
IV	9,0	130—190	1,4330	149	79	52
V	10,6	115—165 (20)	1,4670	225	73	58
VI	11,8	165—215 (20)	1,4830	265	57	66
VII	19,1	215—270 (20)	1,4930	305	88	71
VIII	9,7	250—290 (10)	1,5035			
Кубовый остаток	9,9					

Сопоставляя эти данные с соответствующими константами известных углеводородов, можно заключить, что I—III фракции состоят из гексанов, гексенов, октанов и октенов, причем преобладают насыщенные углеводороды. Молекулярные веса и график разгонки (фиг. 2) показывают, что эти фракции не содержат в заметных количествах углеводороды C_5 и C_7.

Как видно из данных табл. 4, в результате радиолиза этилена не образуется бензол и его ближайшие гомологи, в то же время высшие фракции содержат значительные количества ароматических углеводородов, в частности, VII и VIII фракции могут содержать ароматические конденсированные системы с числом колец более двух; этот последний вывод можно сделать на основании того, что эти фракции в ультрафиолете дают голубую флуоресценцию.



Фиг. 2. График разгонки смеси жидких продуктов радиолиза этилена

Таким образом, имеющийся материал, несмотря на недостаточную полноту, позволяет сделать некоторые выводы о механизме радиолиза этилена под влиянием быстрых электронов. Первое основное направление процесса заключается в образовании предельных углеводородов с четным числом атомов углерода, что свидетельствует о полимеризации этилена без разрыва углеродного скелета как исходных молекул, так и образующихся полимеров. По-видимому, полимеризация этилена на первой стадии радиолиза заключается в образовании бирадикалов с четным числом атомов углерода ($—CH_2—CH_2—CH_2—$ $—CH_2$ и т. п.) и в превращении их в насыщенные молекулы при столкновении с другими молекулами, в частности с молекулами этилена, например:

$$nCH_2=CH_2 \rightarrow —CH_2—(CH_2—CH_2)_{n-1}—CH_2—$$
$$—CH_2—(CH_2—CH_2)_{n-1}—CH_2^- + 2RH \rightarrow CH_3—(CH_2—CH_2)_{n-1}—CH_3 + 2R^\cdot$$

Такие бирадикалы могут, вероятно, частично превращаться в соответствующие олефины, чем можно объяснить наличие бутиленов и гексенов в продуктах радиолиза. Образование олефинов может происходить и по механизму, принятому для реакций полимеризации этилена под влиянием электрического разряда [9]:

$$2CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CH—CH_2—CH_3$$
$$CH_2=CH—CH_2—CH_3+CH_2=CH_2 \rightarrow CH_2=CH—(CH_2)_3—CH_3 \text{ и т. д.}$$

Второе основное направление процесса радиолиза этилена под влиянием быстрых электронов заключается в дегидрировании этилена в ацетилен. Образование ацетилена может быть объяснено как прямым дегидрированием с выделением свободного водорода, так и дегидрированием молекулы этилена при столкновении ее со свободными радикалами:

$$CH_2=CH_2 \rightarrow CH\equiv CH+2H^\cdot$$
$$CH_2=CH_2+2R^\cdot \rightarrow CH\equiv CH+2RH.$$

В заключение следует указать, что в большинстве опытов по радиолизу этилена отмечается образование следов пропилена, что можно объяснить частичным метилированием этилена за счет образующихся в небольшом количестве метильных радикалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Облучение этилена потоком электронов производилось в латунной камере емкостью 2 *л*, имеющей вид цилиндра, закругленного со стороны выходного отверстия. Электронный пучок вводился в камеру через алю-

миниевую фольгу от линейного ускорителя при напряжении на трубке 120 kV и силе выходного тока 90—92 μA. Этилен подавался в камеру через осушительные склянки с твердым едким кали и пятиокисью фосфора. В статических опытах применялся этилен с содержанием C_2H_4 98,2%, в проточно-циркуляционном опыте содержание этилена в исходном газе составляло 93,5%. Давление в камере измерялось открытым ртутным манометром.

Газообразные продукты реакции анализировались на аппарате ВТИ-2 и на хроматермографе № 4 ВНИГНИ, позволяющем определять раздельно почти все газообразные углеводороды (без разделения изомеров). Жидкие продукты радиолиза конденсировались в стеклянных ловушках при —80° и разгонялись до 190° на колонке с металлической насадкой высотой 35 *см*. Остаток разгонялся в вакууме из колбы Кляйзена. Содержание непредельных определялось бромированием по способу Мак-Илинея [10]. Приблизительное определение суммарного содержания ароматических и непредельных углеводородов производилось по способу Катвинкеля [10].

ВЫВОДЫ

1. При радиолизе этилен превращается главным образом в бутан, ацетилен и жидкие углеводороды.

2. Газообразные продукты реакции, помимо бутана и ацетилена, содержат небольшие количества CH_4, C_2H_6, C_4H_8 и H_2, а также следы пропилена. Жидкие продукты, выкипающие до 130°, состоят из алифатических углеводородов C_6 и C_8. Высшие фракции содержат значительные количества ароматических и непредельных углеводородов.

3. Образование бутана, гексанов, октанов и других высших алканов происходит путем конденсации друг с другом алифатических бирадикалов с четным числом атомов углерода и последующего их гидрирования.

4. Энергетический выход реакции равен 16 молекулам на 100 eV.

5. Понижение начального давления повышает степень разложения этилена, не влияя на ход реакции. Разбавление этилена азотом значительно увеличивает конверсию при резком снижении выхода газообразных углеводородов. Разбавление водородом практически не влияет на радиолиз этилена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, М. Е. Куимова и В. С. Богданов, Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, АН СССР, М., 1958 г., стр. 223.
2. W. Mund, W. Koch, Bull. Soc. chim. Belges34, 118 (1925).
3. S. C. Lind, D. C. Bardwell, J. H. Perry, J. Am. Chem. Soc. 48, 1556 (1926).
4. J. C. McLennan, W. L. Patrick, Canad. J. Res. 5, 470 (1931).
5. J. G. Lewis, J. J. Martin, L. C. Anderson, Chem. Eng. Progr. 50, 249 (1954).
6. J. C. Hayward, R. H. Bretton, Chem. Engng. Progr. Simpos. Series 50, 73 (1954).
7. B. Manowitz, Nucleonics 11, 10, 18 (1953).
8. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Усп. хим. 22, 7, 838 (1953).
9. Д. Н. Андреев, Органический синтез в электрических разрядах, Изд. АН СССР, М.-Л., 1953.
10. Б. М. Рыбак, Анализ нефти и нефтепродуктов, т. 1, Азнефтеиздат, Баку—Ленинград, 1948.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 5

С. М. САМОЙЛОВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ WS_2 — ГЛИНА

Катализатор, состоящий из WS_2 (8—10%) и глины, активированной HF, применяется для преимущественного расщепления и изомеризации углеводородов под давлением водорода при незначительном их гидрировании. Условия гидрогенизации индивидуальных углеводородов и их смесей, а также промышленного «бензинирования» средних масел, состав и свойства получаемых при этом продуктов подробно описаны в ряде работ и патентов, как, например, [1—7]. В этом катализаторе глина является одновременно носителем и активным компонентом, который увеличивает расщепляющую и изомеризующую способность и уменьшает гидрирующую способность по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором [1, 3].

Несмотря на большое практическое значение катализатора, состоящего из WS_2 и глины, мы не нашли ни одной работы, в которой изучались бы адсорбционные свойства таких катализаторов и производились сопоставления с адсорбционными свойствами входящих в их состав глин. Можно предположить, что катализаторы, приготовленные одинаковым методом из WS_2 и различных глин, должны иметь различные объемы пор, удельные поверхности и каталитические свойства. Для несмешанного WS_2-катализатора было показано [8], что, в зависимости от условий термической обработки, его удельная поверхность, определенная по БЭТ, изменяется от 3 до 66 $м^2/г$ и каталитическая активность меняется симбатно с изменением удельной поверхности и объема пор.

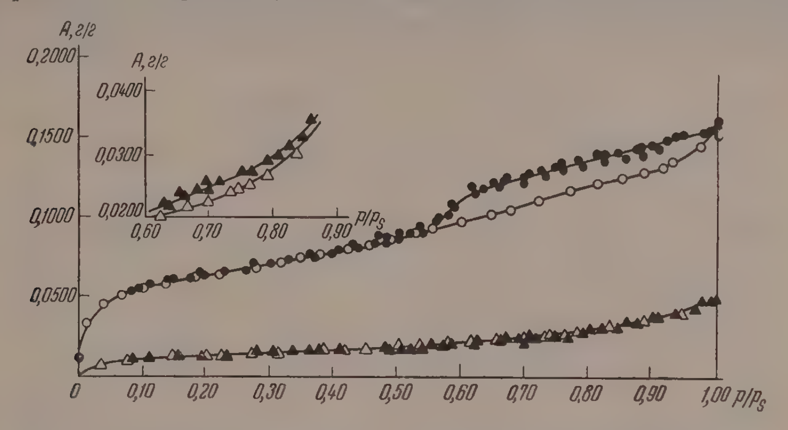
В настоящей работе мы исследовали адсорбционные свойства двух катализаторов, состоявших из WS_2 и глин — терраны и тавтимановской — и применявшихся ранее для расщепляющего гидрирования индивидуальных углеводородов и средних масел в лабораторных и заводских условиях [2, 4, 6, 7, 9, 10]. Мы исследовали также адсорбционные свойства глин, входящих в состав этих катализаторов. Адсорбционные свойства изучались и сравнивались путем измерения адсорбции паров азота при температуре жидкого азота и адсорбции толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы глины: террана (I) и тавтимановская (II), а также катализаторы: 8% WS_2— террана (№ 1) и 8% WS_2— тавтимановская глина (№ 2), полученные одинаковым методом путем пропитки глин раствором сульфовольфрамата аммония и последующего термического разложения. Более подробно условия приготовления описаны в работах [9, 10].

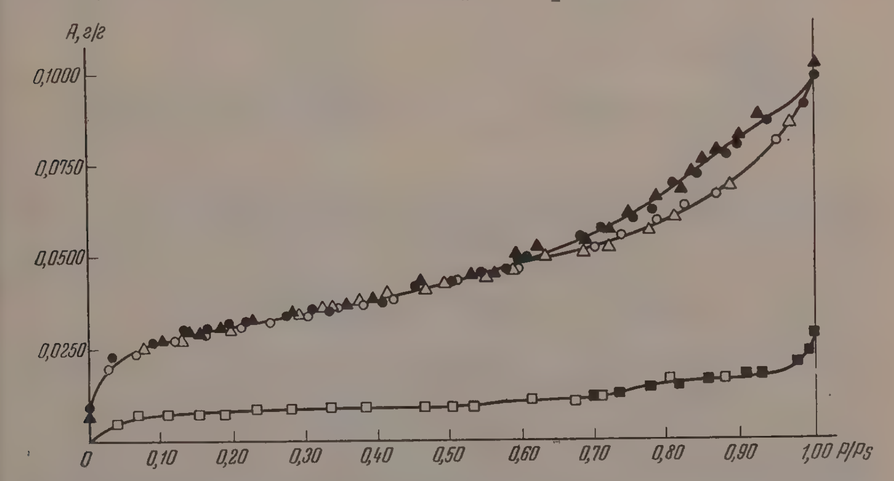
Адсорбция паров азота исследованными катализаторами при температуре жидкого азота измерялась весовым методом, как описано в работе

[8], с точно такой же тренировкой образцов при 400° перед измерением изотерм. Воспроизводимость результатов была доказана: 1) повторными измерениями изотерм адсорбции и десорбции на каждом образце, причем



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота на глинах, входящих в состав смешанных WS_2-катализаторов: ○ — глина I; △ — глина II (черные точки — десорбция)

перед некоторыми измерениями адсорбент откачивался в высоком вакууме при 400° до постоянного веса и 2) для катализатора № 1 изотермы были измерены на двух навесках. Изотермы адсорбции паров азота при температуре жидкого азора показаны на фиг. 1 и 2.

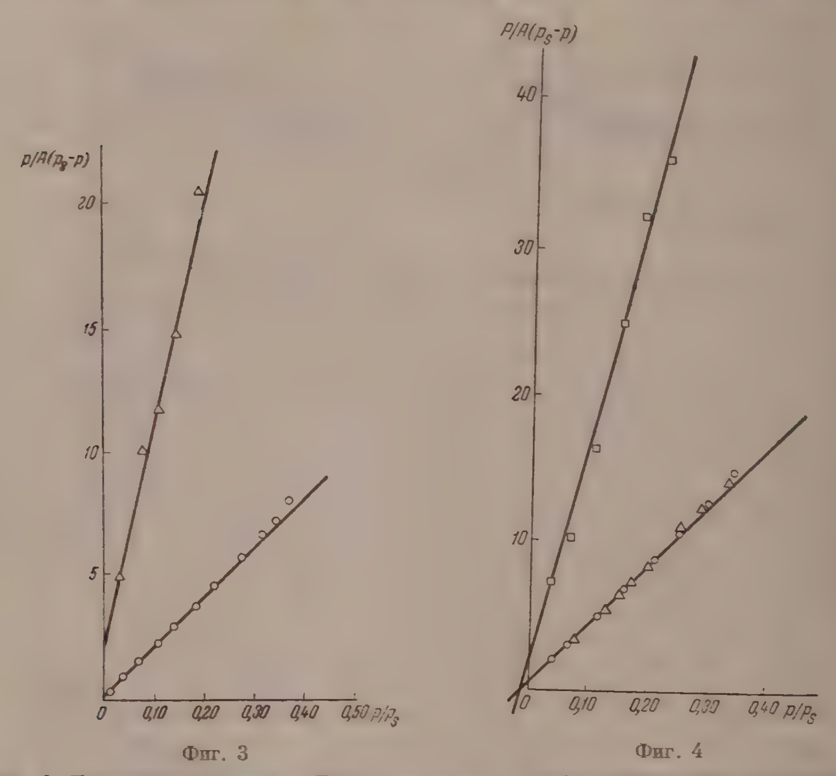


Фиг. 2. Изотермы адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота на смешанных WS_2-катализаторах: ○ — катализатор № 1; △ — параллельный опыт с другой навеской; □ — катализатор № 2 (черные точки — десорбция)

Объем пор рассчитан по точке насыщения, а удельная поверхность — по уравнению БЭТ (фиг. 3 и 4), считая молекулярную площадку ω_0 для N_2 равной 16,2 Å². Распределение объема пор по радиусам рассчитано по изотермам десорбции по уравнению Кельвина без учета толщины адсорбционной пленки (фиг. 5). Условно было принято, что это уравнение имеет смысл для пор с эффективным радиусом больше 10 Å. Поскольку для

катализатора № 2 капиллярно-конденсационный гистерезис не был обнаружен, расчет по уравнению Кельвина проведен для него условно.

Адсорбция толуола из его раствора в изооктане измерялась по методу, описанному в работе [11]. Было применено 20 растворов различной концентрации, приготовленных из толуола (n_{20}^{D} 1,4958) и эталонного изоок-



Фиг. 3

Фиг. 4

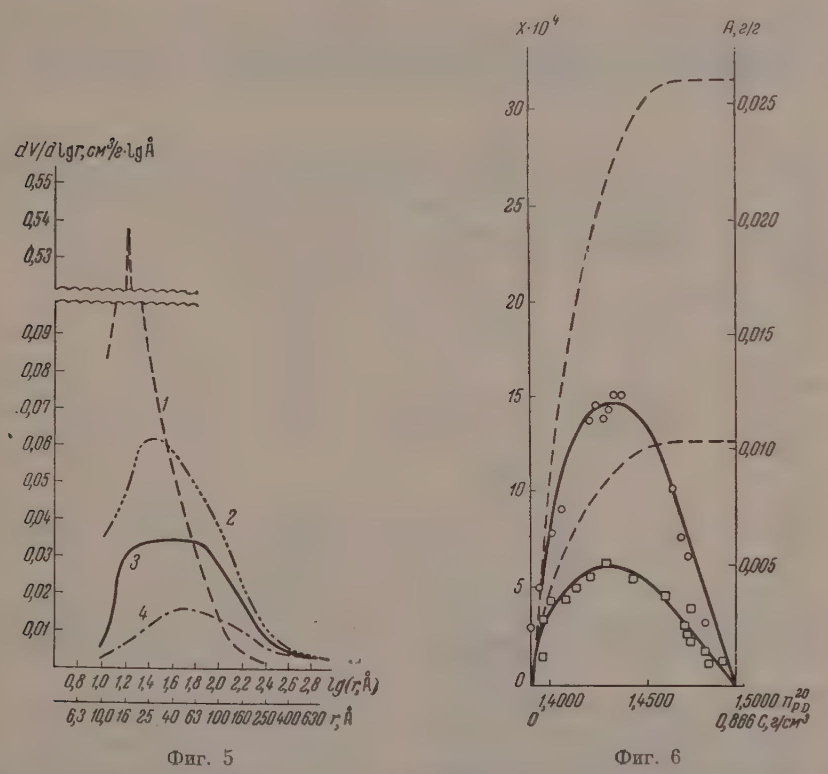
Фиг. 3. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции паров азота на глинах, входящих в состав смешанных WS_2-катализаторов, изображенным на фиг. 1: ○ — глина I; □ — глина II

Фиг. 4. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции паров азота на смешанных WS_2-катализаторах, изображенным на фиг. 2: ○ — катализатор № 1; △ — параллельный опыт с другой навеской, □ — катализатор № 2

тана (n_{D}^{20} 1,3912). Измельченный адсорбент помещался в стеклянную ампулу с пробкой на надежном шлифе. Раствор заливался одновременно в ампулу с адсорбентом и в контрольную ампулу, после чего ампулы выдерживались при комнатной температуре сутки. Это время, как показали специальные опыты, значительно превышает время, необходимое для достижения адсорбционного равновесия. После окончания адсорбции рефрактометром ИРФ-23 типа Пульфриха измерялся показатель преломления раствора из ампулы с адсорбентом и из контрольной ампулы.

После окончания первого опыта по адсорбции толуола из раствора в изооктане адсорбент нагревался в вакуум-сушильном шкафу при остаточном давлении 5—10 *мм* за 1 час до 250° и откачивался при этих условиях в течение 4 час. После охлаждения до комнатной температуры на адсорбенте проводился повторный опыт по адсорбции толуола из его раствора в изооктане. При этом оказалось, что для катализатора № 1 и глины II в первом и последующих опытах в пределах ошибки опыта происходило одинаковое изменение показателя преломления, если исходные растворы

были одинаковые. В случае катализатора № 2 в первом опыте происходило вымывание примесей, а во втором и последующих опытах изменение показателя преломления было одинаковое: поэтому данные первого определения отбрасывались. Изотермы адсорбции толуола из раствора в изооктане при комнатной температуре показаны на фиг. 6, 7. Ввиду малого количе-



Фиг. 5 Фиг. 6

Фиг. 5. Распределение объема пор по эффективным радиусам для исследованных смешанных WS_2-катализаторов и глин, рассчитанное по изотермам адсорбции паров азота, изображенным на фиг. 1 и 2: *1* — глина I, *2* — катализатор № 1, *3* — глина II; *4* — катализатор № 2

Фиг. 6. Изотермы адсорбции толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре на смешанных WS_2-катализаторах: ○ — катализатор № 1; □ — катализатор № 2 (x — выражено в *см*³ · показатель преломления грамм; c и n_D — концентрация толуола и показатель преломления равновесного раствора); пунктиром показано полное содержание толуола в адсорбционном объеме

ства имевшейся в нашем распоряжении глины I адсорбция толуола из раствора в изооктане на ней измерена не была.

Адсорбционный объем V_a и полное содержание в нем толуола a рассчитывались по уравнениям Киселева [12]

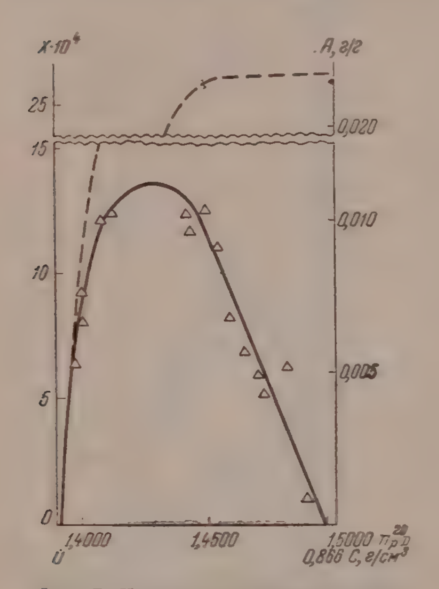
$$a = x + V_a \cdot c; \quad V_a = -\left(\frac{\partial x}{\partial c}\right)_a,$$

где x — количество адсорбированного толуола; c — равновесная концентрация толуола. В работе [11] было показано, что для растворов толуола в изооктане показатель преломления n находится в линейной зависимости от концентрации толуола, выраженной в молях на литр, и удельного веса

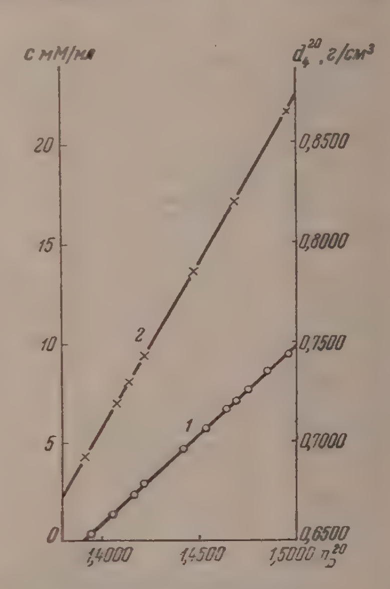
раствора (фиг. 8, построенная по данным работы [11]). Поэтому для определения V_2 по оси абсцисс откладывались непосредственно значения показателя преломления равновесного раствора ($n_р$), по оси ординат — величина

$$x = \frac{V(n - n_p)}{m}.$$

где m — количество адсорбента; V — объем раствора (без учета контракции), который определялся по весу залитого раствора и его удельному весу, найденному из рефрактометрических данных.



Фиг. 7. Изотерма адсорбции толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре на глине II. Пунктиром показано полное содержание толуола в адсорбционном объеме



Фиг. 8. Зависимость показателя преломления раствора толуол-изооктан от концентрации толуола в растворе (*1*) и его удельного веса (*2*) при комнатной температуре по данным работы [11]

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как видно из таблицы и фиг. 1, 3, 5, глины I и II имеют различную структуру. Адсорбция паров азота при температуре жидкого азота показывает, что объем пор глины I больше, чем у глины II, в 3 раза, а удельная поверхность в 5 раз. Глина I имеет поры с эффективным радиусом 10—150 Å, причем резко преобладают поры с радиусом ~15 Å и имеются поры с радиусом меньше 10 Å. В глине II преобладают поры большего, чем в глине I, радиуса 15—250 Å.

Таблица и фиг. 2, 4, 5 показывают, что при приготовлении катализаторов происходит уменьшение объема пор и удельной поверхности глины-носителя, причем как для глины I, так и для глины II эти величины уменьшаются приблизительно в 2 раза. В результате объем пор и удельная поверхность катализатора № 1, вычисленные по адсорбции паров азота при температуре жидкого азота, приблизительно в 4 раза превышают эти величины для катализатора № 2. Таким образом, хотя при приготовлении исследованных катализаторов происходит уменьшение объема пор и удельной поверхности глины-носителя, объем пор и удельная поверхность смешанного катализатора тем больше, чем больше эти величины у глины,

входящей в его состав. Оба катализатора являются неоднородно пористыми адсорбентами с порами эффективных радиусов 10—250 Å и больше, причем в катализаторе № 1 преобладают поры меньшего радиуса, чем в катализаторе № 2. Как видно из фиг. 5, объем пор с эффективными радиусами меньше 10 Å в катализаторе № 1 значительно больше, чем в катализаторе № 2.

Результаты опытов по адсорбции толуола из его раствора в изооктане, представленные в таблице и на фиг. 6, 7, хорошо согласуются с выводами, сделанными на основании адсорбции паров азота при температуре жидкого

Таблица

Некоторые адсорбционные характеристики катализаторов WS_2—глина и глин-носителей, определенные по адсорбции паров азота при температуре жидкого азота и толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре

Адсорбент	По адсорбции азота			По адсорбции толуола	
	удельная поверхность в $м^2/г$	количество молекул в монослое на 1 г	объем пор в $см^3/г$	адсорбционный объем в $см^3/г$	количество молекул в адсорбционном объеме на 1 г
Террана I	183		0,1966		
Тавтимановская глина II	36	$2,2 \cdot 10^{20}$	0,0635	0,025	$1,4 \cdot 10^{20}$
WS_2 — террана № 1	87	$5,4 \cdot 10^{20}$	0,1278	0,030	$1,7 \cdot 10^{20}$
WS_2 — тавтимановская глина № 2	21	$1,3 \cdot 10^{20}$	0,0344	0,012	$0,7 \cdot 10^{20}$

азота. Действительно, адсорбционный объем катализатора № 1, определенный по адсорбции толуола, в 2,5 раза больше, чем у катализатора № 2. Более детальное рассмотрение результатов адсорбции азота и толуола показывает, что количество молекул толуола, заполняющих адсорбционный объем при его насыщении, для всех исследованных адсорбентов меньше, чем количество молекул азота, покрывающих эти адсорбенты монослоем (см. таблицу). Из-за большего, чем у азота, размера, молекулы толуола не проникают в тонкие поры адсорбентов. Аналогичное явление отмечено в работах [13, 14], а также [11]. Интересно отметить, что наибольшее различие в количествах молекул азота и толуола имеет место для катализатора № 1, в котором тонкие поры занимают значительный объем.

Каталитическую активность описываемых катализаторов можно оценить, рассчитав степень превращения при гидрировании бензола и циклогексана по данным работы [4], проведенной на этих же самых образцах катализаторов (420°, начальное давление водорода 140 *атм*). При таком гидрировании бензол превращается в циклогексан, метилциклопентан и продукты расщепления на катализаторе № 1 — на 42%, на катализаторе № 2 в одинаковых условиях — на 33%; циклогексан превращается в метилциклопентан и продукты расщепления на катализаторе № 1 — на 71%, на катализаторе № 2 — на 21%. Таким образом, уменьшение активности исследованных катализаторов в реакциях гидрирования, изомеризации и расщепления бензола и циклогексана происходит параллельно с уменьшением их удельной поверхности и объема пор.

ВЫВОДЫ

1. По адсорбции паров азота при температуре жидкого азота и толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре получены адсорбционные характеристики двух смешанных WS_2-катализаторов и входящих в их состав глин (террана и тавтимановская глина).

2. Исследование величины удельной поверхности и пористой структуры смешанных WS_2-катализаторов и входящих в их состав глин показало,

что удельная поверхность и пористая структура катализатора определяются главным образом удельной поверхностью и пористой структурой глины-носителя. При данном способе приготовления величина удельной поверхности и объема пор смешанных катализаторов меньше, чем входящих в их состав глин.

3. Опытами по адсорбции толуола из его раствора в изооктане показано, что количество молекул толуола в адсорбционном объеме WS_2-катализаторов меньше, чем количество молекул азота в монослое при адсорбции азота при температуре жидкого азота.

4. Из сопоставления данных работы [4] и адсорбционных свойств этих же образцов катализаторов, проведенного в настоящей работе, следует, что изменение каталитической активности по превращению бензола или циклогексана при 420° и начальном давлении H_2 140 *атм* и изменение величины удельной поверхности и объема пор симбатны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Рапопорт, Искусственное жидкое топливо, изд. II, Гостоптехиздат, М., 1955, стр. 94.
2. F. Stitz, Oesterr. Chem.-Ztg. 48, 86; 113 (1947) (цит. по сб. № 1 «Синтез моторного топлива», ИЛ, М., 1949, стр. 121)
3. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).
4. Л. М. Калибердо, Кандидатская диссертация ИОХ, М., 1955.
5. A. Voorhies Jr., Wm. E. Spicer, Ам. пат. 2450316 (1948).
6. И. В. Калечиц и Л. М. Каткова, Тр. ВСФ АН СССР, вып. 3, 99, 1955.
7. Л. В. Пипчук, Л. Ф. Овсяников, Д. Б. Оречкин, И. В. Калечиц, Тр. ВСФ АН СССР, вып. 4, 1956, стр. 137.
8. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1158.
9. А. Я. Вавул и Е. И. Сильченко, Труды ВНИГИ, вып. 3, 1951, стр. 159.
10. С. В. Татарский, К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, Нефт. хоз-во 24, № 2, 52 (1946).
11. Г. М. Осмоловский, Кандидатская диссертация ЛГУ, Л., 1954.
12. А. В. Киселев, Усп. хим. 25, 705 (1956).
13. М. М. Дубинин, Проблемы кинетики и катализа, вып. 5, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 213.
14. А. В. Киселев, там же, стр. 230.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

С. М. САМОЙЛОВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ WS_2-КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕШАННОГО КАТАЛИЗАТОРА WS_2—NiS—Al_2O_3

Катализатор, состоящий из 25% (вес.) WS_2, 5 % NiS и 70% Al_2O_3, широко используется для лабораторного и промышленного гидрирования различных индивидуальных углеводородов и их смесей [1—12]. Он обладает по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором более высокой активностью в реакциях гидрирования ненасыщенных связей всех типов и значительно более высокой активностью в реакциях восстановления и гидрирования фенолов. В то же время его активность в реакциях изомеризации и расщепления заметно ниже, чем у несмешанного WS_2-катализатора [2, 3, 6—10].

Несмотря на ценные свойства смешанного катализатора WS_2—NiS—Al_2O_3 его структура подробно не изучалась: имеется лишь одна работа [9], в которой электрономикроскопически исследован его фазовый состав. При увеличении в 14 000 раз в катализаторе WS_2—NiS — Al_2O_3 можно было видеть небольшие агрегаты кристаллов WS_2, вкрапленные на некотором расстоянии друг от друга в чрезвычайно дисперсную и пористую массу γ-Al_2O_3. Кристаллов NiS авторы не наблюдали. В работе [9] аналогично изучался также несмешанный WS_2-катализатор, в котором были видны крупные конгломераты кристаллов значительной плотности. Авторы делают вывод, что повышенная активность катализатора WS_2 — NiS — Al_2O_3 в реакциях гидрирования является следствием увеличения в нем рабочей поверхности WS_2, а также более легкого к ней доступа реагирующих веществ по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором. Авторы считают, что вследствие меньшего содержания WS_2 в катализаторе WS_2—NiS — Al_2O_3 «работать каждому кристаллику или агрегату кристалликов приходится больше, чем в случае чистого WS_2», и объясняют этим более быструю потерю активности катализатора WS_2 — NiS — Al_2O_3 по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором.

В работе [3] на основании изучения зависимости каталитической активности WS_2-катализаторов от размеров их таблеток в реакциях гидрирования и расщепления смесей углеводородов также было отмечено, что крупные молекулы реагирующих веществ значительно легче проникают внутрь пор катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3, чем несмешанного WS_2-катализатора.

Обсуждая высказанную в работе [9] точку зрения, следует указать в первую очередь на то, что она основана не на прямых измерениях величины удельной поверхности и радиусов пор и не на количественной статистической оценке электрономикроскопических данных, а только на чисто качественном описании отдельных участков поверхности катализаторов. Далее известно, что гетерогенный катализ — явление поверхностное; поэтому объяснение более быстрой дезактивации смешанного по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором большей нагрузкой на

кристалл, т. е. на объемное образование, а не на единицу площади поверхности, не дает правильного представления о соотношении свойств этих катализаторов.

Другое объяснение роли Al_2O_3 в различии активности и избирательности WS_2— NiS — Al_2O_3-и несмешанного WS_2-катализатора предложено в работе Пира [7], который считает, что Al_2O_3 является не просто носителем, изменяющим пористую структуру катализатора, а активным компонентом, участвующим в формировании специфических свойств катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3. Пир считает, что Al_2O_3 нельзя заменить на другой компонент с такой же сильно развитой поверхностью *.

Невыясненной остается роль NiS, который как в чистом виде [9], так и после нанесения на Al_2O_3 [7] обладает значительно меньшей гидрирующей активностью, чем соответствующий WS_2-катализатор. Тем не менее небольшие добавки NiS заметно увеличивают гидрирующую активность несмешанного или нанесенного на Al_2O_3 WS_2-катализатора [7]. При этом отмечено, что в отличие от несмешанного WS_2-катализатора с повышением температуры гидрогенизации выше 425° расщепляющая активность смешанного WS_2 — NiS-катализатора резко падает и становится равной расщепляющей активности смешанного WS_2— NiS — Al_2O_3-катализатора. Поскольку электронографически было установлено, что фаза NiS отсутствует в поверхностных слоях свежего и появляется в поверхностных слоях работавшего длительное время WS_2— NiS-катализатора, а рентгенографически свежий и работавший катализаторы WS_2— NiS между собой не различались, Пир считает, что расщепляющая активность катализатора WS_2 — NiS падает в результате распада смешанной фазы в поверхностном слое катализатора.

Нужно отметить, что в работе [7] не проводилось рентгенографического исследования смешанного WS_2 — NiS — Al_2O_3-катализатора, а также не указан фазовый состав смешанного WS_2— NiS-катализатора. В то же время известно, что NiS существует в виде трех аллотропических видоизменений: аморфного α-NiS, гексагонального β-NiS с параметрами решетки $a = 3{,}42$ Å; $c = 5{,}30$ Å; $c/a = 1{,}55$ Å и наиболее стабильного при низких температурах γ-NiS, образующего ромбоэдрические кристаллы с $a = 9{,}61$ Å; $c = 3{,}15$ Å и $c/a = 0{,}32$ Å. Кристаллические формы NiS связаны фазовым превращением β-NiS→γ-NiS, идущим самопроизвольно при невысоких температурах. В восстановительной атмосфере NiS легко переходит в субсульфид Ni_3S_2, имеющий ромбоэдрическую решетку, очень мало отличающуюся от кубической: $a = 4{,}04$ Å; $\alpha = 90{,}3°$ [15—18]. Для Al_2O_3 также известны различные аллотропические видоизменения. Имеются указания, что рентгенограммы кристаллического WS_3 отличаются от WS_2 [19], и до настоящего времени не выяснен вопрос, в какой форме присутствует сульфид вольфрама в различных WS_2-катализаторах.

Для более детальной характеристики свойств катализатора WS_2—NiS—Al_2O_3 и природы его каталитической активности большой интерес представляет его фазовый состав, величина удельной поверхности и объема пор, доступных для молекул различной величины, а также характер распределения объема пор по их радиусам**. Для получения такой детальной характеристики мы провели исследование двух образцов смешанного катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3 при помощи рентгеноструктурного анализа, адсорбции паров азота, при температуре кипения жидкого азота, и адсорбции толуола и бензола из их растворов в изооктане при комнатной тем-

* Это находит подтверждение, например, в том, что, несмотря на большую поверхность смешанного катализатора WS_2-террана, он обладает меньшей гидрирующей и большей расщепляющей способностью по сравнению с несмешанным WS_2-катализатором [13, 14].

** Вопрос о связи пористой структуры и активности WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторов затронут в недавно опубликованной работе [20].

пературе. Активность исследованных катализаторов была определена по реакции гидрирования фенола при 380° и 110—120 *атм* начального давления водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы два образца смешанного катализатора WS_2 — NiS—Al_2O_3 (№ 1 и 2), полученных одинаковым способом путем пропитки различных порций Al_2O_3 растворам $(NH_4)_2WO_4$ и $NiSO_4$ с последующим их разложением в токе смеси газов: H_2S и H_2. Более подробно метод приготовления катализаторов описан в работах [4, 5]. Оба образца были исследованы до их использования в процессе гидрирования.

Таблица 1

Фазовый состав смешанного WS_2—NiS—Al_2O_3-катализатора, определенный на основании рентгенографических измерений

Cu-излучение				Co-излучение		Фаза
образец № 1		образец № 2		образец № 1		
d	интенс.	d	интенс.	d	интенс.	
6,21	С	5,97	С*			WS_2
4,30—4,40	С	4,32—4,43	С			Широкое диффузное кольцо γ-Al_2O_3 (?)
2,664	С	2,637	С	2,676	Ср	WS_2
2,285	Ср	2,251	Ср	2,259	Сл	WS_2; γ-Al_2O_3
1,969	С	1,969	Ср	1,957	Сл	γ-Al_2O_3
1,838	Сл	1,838	Сл	1,833	О. сл	WS_2 (Ni_3S_2; γ- NiS)
1,678	О. сл	1,684	Сл			Ni_3S_2 (?)
1,588	С	1,575	С	1,570	Ср	WS_2; γ-Al_2O_3; (γ-NiS)
1,540	Ср	1,534	С	1,521	Ср	WS_2; γ-Al_2O_3; (γ-NiS)
1,390	С	1,392	С	1,394	Ср	γ-Al_2O_3; WS_2
		1,294	Сл			WS_2; γ-Al_2O_3; (Ni_3S_2; γ-NiS)
1,244	О. сл					WS_2; γ-Al_2O_3 (Ni_3S_2)
1,058	О. сл	1,088	Сл			WS_2 (γ-NiS)
1,028	Ср	1,031	Ср	1,025	Ср	WS_2
1,004	Ср	1,001	Ср	0,996	Ср	WS_2

* Обозначения: С — сильное; Ср — среднее; Сл — слабое; О. сл. — очень слабое.

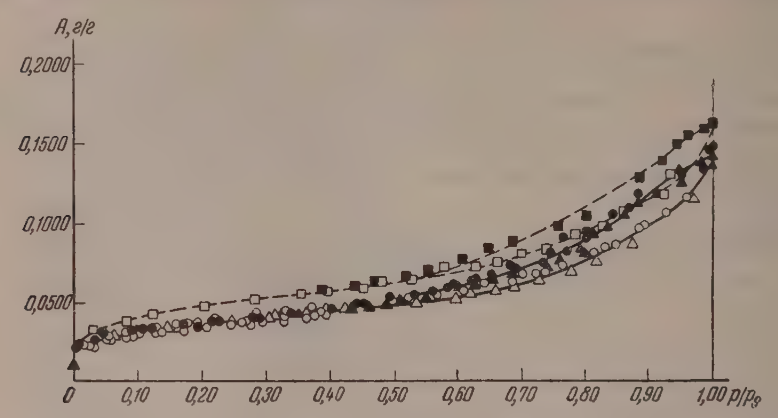
Таблица 2

Некоторые адсорбционные характеристики смешанного WS_2—NiS—Al_2O_3-катализатора, полученные по адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота и толуола и бензола из их растворов в изооктане при комнатной температуре

№ образца	По адсорбции азота			По адсорбции толуола			По адсорбции бензола		
	уд. поверхность по БЭТ в *м²/г*	количество молекул в монослое в 1 *г*	объем пор в *см³/г*	адсорбционный объем в *см³/г*	количество молекул в адсорбционн. объеме на 1 *г*	уд. поверхность в *м²/г* ω_0 34,4 (50) Å²	адсорбционный объем в *см³/г*	количество молекул в адсорбционн. объеме на 1 *г*	уд. поверхность в *м²/г* ω_0 32,3 (40) Å²
1	139	$8{,}59 \cdot 10^{20}$	0,2049	0,040	$2{,}27 \cdot 10^{20}$	78 (114)			
2	99	$6{,}11 \cdot 10^{20}$	0,1757	0,037	$2{,}10 \cdot 10^{20}$	72 (105)	0,043	$2{,}92 \cdot 10^{20}$	94 (117)

Фазовый рентгеноструктурный анализ проводился в стандартных порошковых камерах (диаметр 57,3 *мм*). При съемке по симметричному методу с CuK_α-излучением (Ni — фильтр) при 35 kV и 14 mA экспозиция составляла 8 час. (диаметр образца 0,6 *мм*). Повторные съемки были сделаны по методу Страуманиса с Co-излучением без фильтра при 30 kV, 14 mA с экспозицией 10 час. (диаметр образца 0,4 *мм*). В табл. 1 приведены рассчитанные межплоскостные расстояния *d* и интенсивности соответствующих отражений обоих образцов. Для определения фазового состава

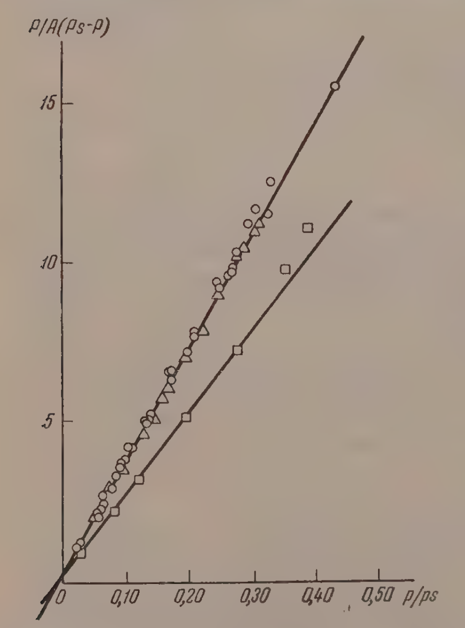
они сопоставлялись с межплоскостными расстояниями и интенсивностями отражений для соответствующих веществ: γ-Al_2O_3 [21], сульфидов никеля β- и γ-NiS [15—17] и субсульфида никеля Ni_3S_2 [18]. Для WS_2 были использованы результаты рентгенографического исследования соедине-



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота на смешанных WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторах: □ — образец № 1; ○ — образец № 2; △ — параллельный опыт с другой навеской; черные точки — десорбция

ния состава $WS_{2,05}$ с хорошо выраженной кристаллической структурой, которые будут опубликованы в ближайшее время.

Как показывают данные табл. 1, фазы γ-Al_2O_3 и, особенно, WS_2 легко обнаруживаются рентгенографически. Помимо линий этих фаз на рентгенограммах имеются линии, соответствующие $d = 1,678$ Å для образца № 1 и $d = 1,684$ Å для образца № 2, которые не принадлежат ни γ-Al_2O_3, ни WS_2. Очевидно, это линия того или иного сульфида никеля: в исследованных образцах ее интенсивность невелика, что хорошо согласуется с малой концентрацией сульфида никеля в катализаторе WS_2 — NiS — Al_2O_3. Следует отметить, что другие достаточно интенсивные линии сульфидов никеля совмещаются с некоторыми отражениями WS_2 и γ-Al_2O_3.

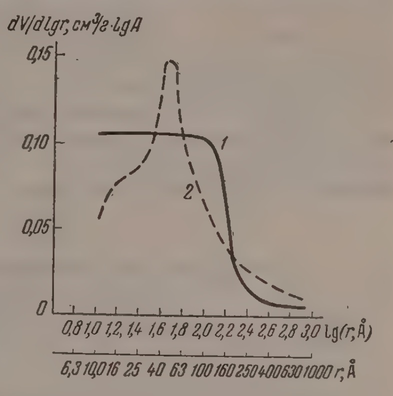


Фиг. 2. Применение уравнения БЭТ к изотермам адсорбции паров азота на смешанных WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторах, изображенным на фиг. 1: □ — образец № 1; ○ — образец № 2; △ — параллельный опыт с другой навеской

Измерения адсорбции паров азота при температуре жидкого азота проводились, как описано в работе [13], с точно такой же тренировкой навески катализатора в вакууме при 400°. Для доказательства воспроизводимости результатов были исследованы две навески образца № 2 (фиг. 1)

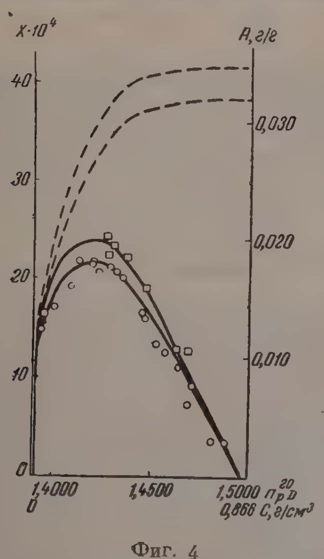
и на каждой из них было проведено по несколько измерений изотермы адсорбции и десорбции; при этом перед некоторыми повторными измерениями навеска катализатора откачивалась при 400° в высоком вакууме.

Изотермы адсорбции паров азота при температуре жидкого азота на образцах № 1 и 2 показаны на фиг. 1. Расчет удельной поверхности катализаторов и распределения их объема пор по эффективным радиусам проводился, как описано в работах [13; 14] (фиг. 2, 3; табл. 2).

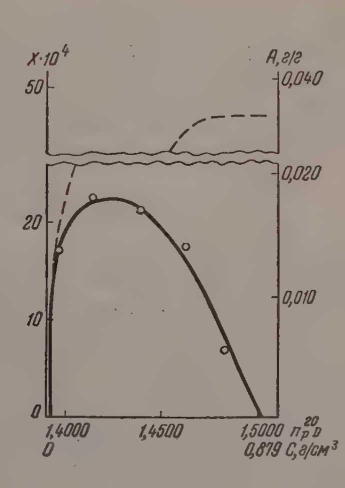


Фиг. 3. Распределение объема пор по эффективным радиусам для исследованных смешанных WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторов, рассчитанное по изотермам адсорбции паров азота, изображенным на фиг. 1: *1* — образец № 1; *2* — образец № 2

Измерения адсорбции толуола и бензола из их растворов в изооктане при комнатной температуре и расчет адсорбционного объема, занятого толуолом и бензолом, проводились как описано в работе [14], причем для измерения адсорбции бензола было применено 5 растворов различной



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Изотермы адсорбции толуола из его раствора в изооктане при комнатной температуре на смешанных WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторах: □ — образец № 1; ○ — образец № 2 (x выражено в $см^3$·показатель преломления/грамм; c и n_p — концентрация толуола и показатель преломления равновесного раствора). Пунктиром показано полное содержание толуола в адсорбционном объеме

Фиг. 5. Изотерма адсорбции бензола из его раствора в изооктане при комнатной температуре на смешанном WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторе (образец № 2) (c — концентрация бензола в равновесном растворе). Пунктиром показано полное содержание бензола в адсорбционном объеме

концентрации, для приготовления которых служил бензол с n_D^{20} 1,5012. Для адсорбции толуола воспроизводимость результатов подтверждается тем, что изменение показателя преломления в первом и последующих опытах для обоих образцов было одинаковое при одинаковых исходных рас-

творах. Был проведен только один опыт по адсорбции бензола на свежем образце № 2, поэтому воспроизводимость этих результатов не доказана. Для расчета адсорбционного объема бензола было принято, по аналогии с раствором толуол — изооктан, что показатель преломления раствора бензол — изооктан линейно зависит от концентрации бензола и удельного веса раствора. Изотермы адсорбции толуола и бензола из их раствора в изооктане на образцах № 1 и 2 показаны на фиг. 4 и 5.

Гидрирование фенола проводилось в пол-литровом вращающемся автоклаве. Во всех опытах количество исходного фенола составляло 40 *г*, катализатора 1 *г*. Автоклав нагревался за 1 час до 380°, выдерживался при температуре 380 ± 10° в течение 1 часа, после чего охлаждался. Согласно

Таблица 3

Результаты гидрирования фенола над смешанными WS_2—NiS—Al_2O_3-катализаторами во вращающемся автоклаве при 380° в течение 1 часа.
Количество исходного фенола 40 *г*, катализатора 1 *г*

№ опыта	№ образца	Давление в автоклаве в *атм*			Количество непрореагировавшего фенола в *г*	Степень превращения фенола в %
		начальное	максимальное	после охлаждения		
16	1	120	220	60	5,2	87
17	2	118	240	59	4,3	89
18	1	110	210	48	4,1	90

работе [22] и проведенным нами предварительным опытам, гидрирование фенола при указанных выше условиях в отсутствие катализатора не происходит. Продукты реакции промывались несколько раз 10%-ным раствором NaOH, и в полученном растворе определялось количество неизменившегося фенола титрованием бромид-броматным раствором [8, 23]. Результаты гидрирования фенола на образцах № 1 и 2 приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как видно из табл. 1, в свежем смешанном катализаторе WS_2— NiS — Al_2O_3 присутствие γ-Al_2O_3 и WS_2 в виде отдельных кристаллических фаз сомнений не вызывает, причем постоянные их решеток такие же, как у чистых веществ. Что касается сульфида никеля, то на наличие его в виде самостоятельной фазы указывают линии $d = 1{,}678$ Å (образец № 1) и $d = 1{,}684$ Å (образец № 2). Однако то обстоятельство, что концентрация этого компонента в катализаторе мала и что многие отражения сульфидов совпадают с отражениями других компонентов катализатора, не дает возможности точно разобраться в том, имеется ли в катализаторе γ-NiS (миллерит) или субсульфид Ni_3S_2. Поскольку линия $d = 1{,}678 — 1{,}684$ Å по положению практически совпадает с сильной линией Ni_3S_2 $d = 1{,}662$ Å, более вероятно присутствие сульфида никеля в виде фазы Ni_3S_2, что хорошо согласуется с приготовлением катализатора в условиях восстановительной среды. Визуальное сравнение рентгенограмм свежего катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3 с рентгенограммами мелкокристаллического активного и крупнокристаллического неактивного несмешанного WS_2-катализатора показывает, что кристаллы WS_2 в катализаторе WS_2— NiS— Al_2O_3 близки по размерам к мелкокристаллическому WS_2-катализатору.

В поверхностных слоях отдельных частиц обоих образцов катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3 электронографически * удалось обнаружить только фазы WS_2 и γ-Al_2O_3. Полученные нами результаты фазового анализа

* Эти измерения были сделаны В. А. Афанасьевым, за что мы выражаем ему глубокую благодарность.

катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3 не позволяют, к сожалению, объяснить роль сульфида никеля в этом катализаторе, но они указывают, что при решении этого вопроса следует учитывать свойства Ni_3S_2, а не только NiS, как это имело место в сделанных ранее работах.

Переходя к обсуждению результатов измерения адсорбции, можно отметить, что, как видно из табл. 2 и фиг. 1—3, исследованные образцы № 1 и 2 представляют собой неоднородно-пористые адсорбенты с порами эффективных радиусов от менее 10 Å до превышающих 150 Å. В принятой нами системе координат на кривой распределения объема пор образца № 1 по эффективным радиусам нет максимума, в отличие от образца № 2, у которого преобладают поры с эффективным радиусом ~50 Å. Как показано в работе [24], положение максимума на кривой распределения объема пор по эффективным радиусам зависит от выбора координат.

Объем пор и удельная поверхность образца № 1, определенные по адсорбции азота, больше, чем образца № 2. Сопоставление величин удельной поверхности и объема пор, определенных по адсорбции азота, исследованных образцов WS_2— NiS — Al_2O_3 и несмешанного WS_2-катализатора, прогретого при 400° в вакууме [13], т. е. при температуре гидрирования углеводородов и фенолов, показывает, что удельная поверхность WS_2-катализатора в 1,5—2,0 раза меньше, чем смешанных катализаторов WS_2— NiS — Al_2O_3, а объем пор в 3 раза меньше. В сравниваемом несмешанном WS_2-катализаторе эффективный радиус преобладающих пор также меньше (15—20 Å).

На активность катализатора WS_2—NiS — Al_2O_3 влияет распределение его пор по радиусам. Действительно, табл. 3 показывает, что каталитическая активность исследованных образцов при гидрировании фенола в указанных выше условиях оказалась одинаковой, хотя по измерениям адсорбции азота образец № 1 имел удельную поверхность в 1,4 раза больше, чем образец № 2. Этот результат можно понять, если учесть, что в образце № 1 тонкие поры с эффективным радиусом около 10Å и меньше занимают объем больший, чем в образце № 2, и таким образом в образце № 1 часть поверхности, недоступная для молекул фенола в процессе гидрирования, больше, чем в образце № 2. Это объяснение находится в хорошем согласии с результатами адсорбции толуола, молекулы которого близки по размерам к молекулам фенола. Фиг. 4 и табл. 2 показывают, что объем толуола, адсорбированного при комнатной температуре из раствора в изооктане на образце № 2, только в 1,1 раза меньше, чем на образце № 1.

Если сравнить количество молекул азота, покрывающее монослоем 1 *г* катализатора WS_2— NiS — Al_2O_3, и молекул толуола и бензола в адсорбционном объеме 1 *г* катализатора (табл. 2), то можно видеть, что для обоих образцов с уменьшением размера молекулы в ряду толуол, бензол, азот это количество увеличивается. Адсорбционный объем бензола также больше, чем толуола. Представляет интерес вычислить удельную поверхность, доступную для молекул толуола и бензола при их адсорбции из раствора в изооктане при комнатной температуре, если принять, что адсорбция из раствора происходит мономолекулярно [25]. В литературе указываются следующие размеры молекулярных площадок: толуола 34,4 Å² [26], 50 Å² [27], бензола 32,3 Å² [28], 40 Å² [29]. Соответствующие значения удельной поверхности приведены в табл. 2. Не обсуждая вопроса о том, какие значения молекулярных площадок являются более правильными, можно видеть, что поверхность образца № 2, доступная для молекул толуола и бензола, близка к поверхности, доступной молекулам азота; поверхность образца № 1, доступная для толуола, меньше, чем для молекул азота. Поверхность образца № 1, доступная толуолу, почти не превышает соответствующую поверхность образца № 2. Таким образом, эти цифры подтверждают данное выше объяснение одинаковой каталитической активности в реакции гидрирования фенола обоих исследованных образцов.

ВЫВОДЫ

1. Рентгенографически исследован фазовый состав смешанного WS_2—NiS — Al_2O_3,-катализатора гидрирования. Установлено наличие фаз: WS_2, γ-Al_2O_3, отсутствие смешанных фаз и показана возможность присутствия фазы Ni_3S_2.

2. По адсорбции паров азота при температуре кипения жидкого азота и адсорбции толуола и бензола из их растворов в изооктане при комнатной температуре определены удельная поверхность и адсорбционный объем смешанного WS_2— NiS — Al_2O_3-катализатора; его пористая структура охарактеризована по адсорбции азота, причем показано, что он является неоднородно пористым и имеет широкий набор пор с эффективными радиусами, от менее чем 10 Å до превышающих 150Å.

3. Путем сопоставления распределения объема пор по эффективным радиусам и удельной поверхности, доступной для молекул азота, бензола и толуола с каталитической активностью исследованных образцов, показано, что поверхность катализатора, недоступная для молекул толуола, не принимает участия в реакции гидрирования фенола при 380° и 110—120 *атм* начального давления водорода.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Б. Рапопорт, Искусственное жидкое топливо, изд. 2, Гостоптехиздат, М., 1955.
2. W. Krönig, Katalytische Druckhydrierung, Berlin, 1950, Springer V.
3. O. Reitz, Chem. Ing. Techn. 21, 21/22, 413 (1949).
4. А. Я. Вавул и Е. И. Сильченко, Тр. ВНИГИ, вып. 3, 159 (1951).
5. С. В. Татарский, К. К. Папок и Е. Г. Семенидо, Нефт. хоз-во 24, № 2, 52 (1946).
6. К. А. Павлова, Кандид. диссертация, ИОХ, М., 1955.
7. M. Pier, Z. Elektrochem. 53, 291 (1949).
8. F. Stitz, Oesterreichische Chem. Z. 48, № 3/4, 86; № 5/6, 113 (1947), перев. сб. «Синтез моторного топлива» 1, ИЛ, М., 1949, стр. 121.
9. А. В. Лозовой, С. А. Сенявин и А. Б. Воль-Эпштейн, ЖПХ 28, 175 (1955).
10. И. В. Калечиц и К. А. Павлова, Тр. ВСФАН СССР, вып. 4, 81 (1956).
11. Е. И. Сильченко, Н. В. Шаволина и Д. И. Орочко, Тр. ВНИГИ, вып. 6, 46 (1954).
12. Л. В. Пинчук, Л. Ф. Овсяников, Д. Б. Оречкин и И. В. Калечиц, Тр. ВСФ, вып. 4, 137 (1956).
13. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1158.
14. С. М. Самойлов и А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 550.
15. H. W. Willems, Physica 7, 203 (1927).
16. N. H. Kolkmeyer, Trans. Faraday Soc. 25, 392 (1929).
17. G. R. Levi, A. Baroni, Z. Krist. 92, 210 (1935).
18. A. Westgren, Z. anorg. Chem. 239, 82 (1938).
19. O. Glemser, H. Sauer, P. König, Z. anorg. Chem. 257, 241 (1948).
20. W. Greber, J. prakt. Chem. 1, 98 (1954).
21. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 1952.
22. Б. К. Климов и И. Ф. Богданов, Тр. ИГИ, III, 151 (1954).
23. Р. П. Ластовский, Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, М.—Л., 1941, стр. 126.
24. С. М. Самойлов и Н. М. Зайдман, Тр. ВСФ, вып. 4, 115 (1956).
25. А. В. Киселев, Усп. хим. 25, 705 (1956).
26. S. Eagle, J. W. Scott, Ind. Eng. Chem. 42, 1287 (1950).
27. А. В. Киселев, В. В. Хопина и Ю. А. Эльтеков, Изв. АН СССР, ОХН 1958, в печати, № 6.
28. H. K. Livingston, J. Coll. Sci. 4, 447 (1949).
29. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 170 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1958, № 5

Л. Г. МАКАРОВА и М. К. МАТВЕЕВА

РАЗЛОЖЕНИЕ БОРФТОРИДА ФЕНИЛДИАЗОНИЯ В ЭФИРАХ БЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ И В АЦЕТОФЕНОНЕ

В расширение предыдущих исследований [1, 2] в области доказательства катионоидной природы фенила, образующегося при разложении борфторида фенилдиазония в реакциях замещения в бензольном кольце, содержащем ориентанты второго рода, была произведена настоящая работа по разложению борфторида фенилдиазония в эфирах бензолсульфокислоты и в ацетофеноне. Предполагалось, что вступление фенила в мета-положение к мета-ориентантам — сульфалкоксильной и ацето-группе — явится подтверждением катионоидной природы фенила, образующегося при разложении борфторида фенилдиазония.

Нами было произведено разложение борфторида фенилдиазония в метиловом и этиловом эфирах бензолсульфокислоты. Это разложение не дало продуктов вступления фенила в бензольное кольцо этих эфиров. Воздействие фенила направилось на сульфалкоксильную группу и единственным идентифицируемым продуктом реакции в обоих случаях явился образовавшийся с выходом 40% — в случае этилового эфира и с выходом 35% — в случае метилового эфира бензолсульфокислоты фениловый эфир бензолсульфокислоты:

$$C_6H_5N_2BF_4 + C_6H_5SO_3Alk \rightarrow C_6H_5SO_3C_6H_5 + AlkF + N_2 + BF_3$$
$$(Alk = CH_3,\ C_2H_5).$$

На основании аналогии с реакцией переэтерификации эфиров бензойной кислоты при разложении в них борфторида фенилдиазония [1, 2] и принятой в настоящее время точкой зрения на реакцию кислотного омыления эфиров [3] следует истолковать образование фенилового эфира бензолсульфокислоты как доказательство воздействия фенилкатиона на сульфалкоксидную группу и, следовательно, как доказательство гетеролитического разложения борофторида фенилдиазония:

$$C_6H_5 : N_2 : BF_4 \rightarrow C_6H_5^+ + N_2 + BF_4^-$$

$$C_6H_5^+ + C_6H_5S(OAlk)(=O)_2 \rightarrow C_6H_5S(OAlk)(=O)(=O^+C_6H_5) \rightarrow C_6H_5S(=O)_2{-}OC_6H_5 + Alk^+$$

$$(Alk = CH_3,\ C_2H_5)$$

Воздействие на эфир бензолсульфокислоты фенилрадикала дает существенно иные продукты. При разложении перекиси бензоила в метиловом эфире бензолсульфокислоты [4] (при конкурирующей атаке бинарной смеси: хлорбензол + метиловый эфир бензолсульфокислоты) происходит вступление фенила в бензольное ядро, при этом фенил в соответствии со своей радикальной природой вступает к сульфалкоксидной группе преимущественно в орто-положение, мета- и пара-производные образуются приблизительно в статистических отношениях. Таким образом, и в этом

случае поведение фенила из борфторида фенилдиазония отлично от поведения фенилрадикала из гомолитически распадающегося источника его.

При разложении борфторида фенилдиазония в ацетофеноне имелось в виду, что ацетогруппа является относительно слабым мета-ориентантом. Так, при нитровании ацетофенона образуется 68% *m*-нитроацетофенона [5]. Таким образом, при воздействии на ацетофенон электрофильного реагента наряду с преимущественным образованием мета-изомера возможно образование и орто- и пара-изомеров.

При разложении борфторида фенилдиазония в ацетофеноне произошло вступление фенила главным образом в мета-положение к ацетогруппе. Одновременно, но в меньшей степени, образовался продукт и пара-замещения:

$$C_6H_5N_2BF_4 + C_6H_5COCH_3 \rightarrow m\text{-}C_6H_5C_6H_4COCH_3\ (80\%) + p\text{-}C_6H_5C_6H_4COCH_3\ (20\%)$$

Нами были выделены *m*-и *p*-фенилацетофеноны, но, кроме того, часть полученной смеси фенилацетофенонов была подвергнута йодоформенной реакции:

$$C_6H_5C_6H_4COCH_3 + 3NaJO \rightarrow C_6H_5C_6H_4COONa + CHJ_3 + 2NaOH.$$

Смесь образовавшихся *m*- и *p*-дифенилкарбоновых кислот была разделена на основании разной растворимости их натриевых солей, и полученные кислоты идентифицированы. Этим способом было также констатировано преимущественное образование мета-изомера. Количества образовавшихся мета- и пара-изомеров относятся как 4 : 1. Кроме того, в продуктах реакции найден 1, 3, 5-трифенилбензол—продукт полимеризации ацетофенона, происшедшей, очевидно, под действием фтористого бора.

Таким образом, и к относительно слабому мета-ориентанту—ацетогруппе фенил из фенилдиазонийборофторида вступает преимущественно в мета-положение, проявляя отличие своего поведения от поведения фенила из гомолитически распадающегося источника фенила: при разложении фенилазокарбоновокислого калия в ацетофеноне не происходило вступления фенила в бензольное кольцо, продуктом реакции явился димер радикала $CH_2COC_6H_5$—1,4-дифенилбутандион-1,4[6].Следовательно, реакцией с ацетофеноном вновь подтверждается катионоидная природа фенила из фенилдиазонийборфторида и гетеролитический характер распада генерирующей его диазониевой соли.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борфторида фенилдиазония в метилбензолсульфонате. 92 *г* (1 *мол*) борфторида фенилдиазония внесено в течение 1,5 часа в нагретые до 70—80° 165 *г* (2 *мол*) метилового эфира бензолсульфокислоты. По окончании внесения смесь выдерживалась в течение 45 мин. при этой же температуре. На следующий день смесь разбавлена эфиром, промыта 10%-ной NaOH, водой, высушена сернокислым натрием. После отгонки эфира перегнана в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 122—127° (4 *мм*); 111,8 *г*
Фр. II, т. кип. 152—170° (4 *мм*); 49,2 *г*
Фр. III, т. кип. 175—210° (4 *мм*); 4,4 *г*

Фракция I — метилбензолсульфонат. Фракция II — закристаллизовалась; после кристаллизации из этилового спирта т. пл. 34—35° (темпе-

ратура плавления фенилового эфира бензолсульфокислоты. 34—35°) [7]. Выход 34,3% от теорет.

Найдено %: C 61,90; 61,79; H 4,35; 4,20; S 13,75; 13,83;
$C_{12}H_{10}O_3S$. Вычислено %: C 61,53; H 4,30; S 13,69

Фракция III представляет собой незакристаллизовывающееся при стоянии красноватое масло, на лакмус нейтральное. Вся фракция III кипятилась с 10%-ным раствором KOH в метиловом спирте в течение 6 час. Спирт отогнан, оставшаяся смесь солей растворена в воде, промыта эфиром, вода отогнана. Остаток высушен и извлечен в экстракторе абсолютным этиловым спиртом. Остаток после отгонки спирта прокален с 2 частями железистосинеродистого калия, при этом отогналось масло, которое омылено кипячением с 20%-ной соляной кислотой. По охлаждении из солянокислого раствора выпал осадок. При подщелочении водным раствором едкого натра осадок растворился. Смесь подкислена, извлечена эфиром. После отгонки эфира остаток возогнан, температура плавления полученного вещества и температура плавления с бензойной кислотой 122°.

Разложение борфторида фенилдиазония в этилбензолсульфонате. 77 *г* (1 *мол*) борфторида фенилдиазония вносилось при температуре 70—75° в течение 1 час. 20 мин. в 150 *г* (2 *мол*) этилового эфира бензолсульфокислоты. Смесь выдерживалась при 80° в течение 1 часа и обрабатывалась как при метилбензолсульфонате. При перегонке в вакууме получены фракции:

Фр. I, т. кип. 136—145° (6 *мм*); 73 *г*
Фр. II, т. кип. 147—150° (3 *мм*); 36,1 *г*
Фр. III, т. кип. 185—210° (6 *мм*) ;2,3 *г*

Фракция I—этилбензолсульфонат. Фракция II— закристаллизовалась. После кристаллизации из этилового спирта температура плавления полученного вещества и температура плавления смеси с фенилбензолсульфонатом из предыдущего опыта 34—35°. Выход 39,5% от теорет. Фракция III представляет собой масло, нейтральное на лакмус. После обработки, аналогичной обработке фракции III предыдущего опыта, дала только бензойную кислоту.

Разложение борфторида фенилдиазония в ацетофеноне. В нагреваемые на масляной бане до 60° (начальная температура) 325 *мл* (3 *мол*) ацетофенона внесено при перемешивании мешалкой небольшими порциями в течение 2 час. 170 *г* (1 *мол*) борофторида фенилдиазония. От внесения диазония температура поднялась до 80°; реакционная смесь окрасилась в красный цвет. По окончании внесения смесь перемешивается при 80—85° в течение 1 часа. Смесь растворена в эфире, промыта 10%-ным раствором NaOH, водой, высушена сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнана в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 74— 82° (5 *мм*)
Фр. II, т. кип. 84—240° (5 *мм*); 37 *г*
Фр. III, т. кип. 240—260° (6 *мм*); 30 *г*

Фракция I — ацетофенон. Фракция III — представляет собой карамелеобразную красную массу, большая часть которой после разбавления ацетоном закристаллизовалась. После кристаллизации из смеси бензола и лигроина — белые кристаллы с т. пл. 174°

Найдено %: C 94,38; 94,25; H 5,98; 5,83
$C_{24}H_{18}$. Вычислено %: C 94,09; H 5,92

Это —1,3,5-трифенилбензол. Температура плавления 1, 3, 5-трифенилбензола 174° [8].

Фракция II′ после разгонки в вакууме дала фр. I′ с т. кип. 70—140° (3 *мм*); 12,5 *г*; фр. II′ с т. кип. 150—158° (3 *мм*); 11,5 *г*; фр. III′ с т. кип. 165—180° (2 *мм*); 11 *г*.

От фракции I′ при повторной перегонке в вакууме отогнан ацетофенон и получена высшая фракция с т. кип. 140—145° (1 *мм*), присоединенная к фракции II′. Фракция II′ дает реакцию на кетон с нитропруссидом натрия; она превращена в семикарбазон. Семикарбазон после кристаллизации из спирта плавился при 208—212°. Семикарбазон разложен кипячением с 10%-ной соляной кислотой; образовавшееся масло извлечено эфиром, высушено сульфатом натрия. После отгонки эфира остается не полностью закристаллизовавшееся масло. Кристаллы отсосаны (осадок № 1, фильтрат № 1). Осадок № 1 подвергнут дробной кристаллизации из метилового спирта. Получено:

Фракция I кристаллов плавится при		120—121°
Фракция II кристаллов плавится при		119—121°
Фракция III кристаллов плавится от		95 до 110°

Фракции I и II кристаллов представляют собой *p*-фенилацетофенон. Температура плавления *p*-фенилацетофенона 121° [9]. Получен семикарбазон *p*-фенилацетофенона, который после кристаллизации из водного пиридина плавится при 245°. Фракция III кристаллов в свою очередь подвергнута дробной кристаллизации из метилового спирта, при этом отделено еще некоторое количество *p*-фенилацетофенона, и последняя фракция — с трудом закристаллизовывающееся масло, присоединенное к фильтрату № 1. Фильтрат № 1 представляет собой полутвердую массу, которая перегнана в вакууме, т. кип. 173° (6 *мм*). Дистиллат — густое бесцветное масло; n_D^{20} 1,6174. При стоянии в течение суток из этого масла стали выделяться кристаллы, при растирании палочкой масло полностью закристаллизовалось; после кристаллизации из большого количества гептана — т. пл. 36°

Найдено %: C 85,96; 85,94; 85,86; H 5,99; 6,13; 6,25
$C_{14}H_{12}O$. Вычислено %: C 85,64; H 6,17

Получен семикарбазон вещества с т. пл. 36°, который после кристаллизации из спирта плавится при 215° с разложением

Найдено %: C 71,48; 71,50; H 6,04; 6,03
$C_{15}H_{15}N_{12}O$. Вычислено %: C 71,41; H 6,00

Фенилацетофенон с т. пл. 36° подвергнут расщеплению гипойодитом натрия в растворе диоксана. После отделения йодоформа и отгонки диоксана щелочной раствор от подкисления разбавленной соляной кислотой выделил осадок; после кристаллизации из гептана — бесцветные пластинки. Температура плавления полученного вещества и температура плавления смеси с заведомой *m*-дифенилкарбоновой кислотой 163—164°. Следовательно, фенилацетофенон с т. пл. 36° является мета-изомером. Кэмпень и Рид [10], получившие *m*-фенилацетофенон реакцией Гриньяра, выделили его в виде масла. Аналогично проведенная йодоформенная реакция с *p*-фенилацетофеноном дала нерастворимую в воде натриевую соль, которая после кипячения с концентрированной соляной кислотой и кристаллизации из водного спирта дала *p*-дифенилкарбоновую кислоту с т. пл. 222°. Литературные данные: температура плавления *p*-дифенилкарбоновой кислоты 222° [11]. Количества образовавшихся *m*- и *p*-фенилацетофенонов относятся как 4 : 1.

Фракция III′ представляет собой густую красную массу, не показывающую реакций на карбонильную группу; после разбавления ацетоном она выделила некоторое количество 1, 3, 5-трифенилбензола. Часть фракции II без выделения изомерных фенилацетофенонов была подвергнута йодоформенной реакции. При этом также количества образовавшихся *m*- и *p*-дифенилкарбоновых кислот относятся, как 4 : 1.

ВЫВОДЫ

1. Фенил, образующийся при разложении борфторида фенилдиазония в метиловом и этиловом эфирах бензолсульфокислоты, воздействует только на сульфалкоксильную группу этих эфиров, образуя в обоих случаях фениловый эфир бензолсульфокислоты.

2. При разложении борфторида фенилдиазония в ацетофеноне образуется смесь *m*- и *p*-фенилацетофенонов в отношениях 4 : 1.

3. Эти реакции являются доказательством гетеролитического характера распада борфторида фенилдиазония.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 213.
2. Л. Г. Макарова и Е. А. Грибченко, Изв. АН СССР, ОХН 1958, № 6 (в печати).
3. J. N. Day, C. K. Ingold, Trans. Faraday 37, 704 (1941).
4. R. L. Dannley, E. C. Gregg jr., J. Am. Chem. Soc. 76, 2997 (1954).
5. J. W. Baker, W. G. Moffitt, J. Chem. Soc. 1931, 314.
6. А. Н. Несмеянов и О. А. Реутов, Уч. зап. МГУ 132, кн. VII, 117 (1950).
7. R. Otto, Ber. 19, 1832 (1886).
8. R. Stoermer, Th. Biesenbach, Ber. 38, 1965 (1905).
9. P. Adam, Ann. (6) 15, 256 (1888).
10. E. Campaigne, Wm. B. Reid jr., J. Am. Chem. Soc. 68, 1663 (1946).
11. W. Schlenk, T. Weickel, Ann. 368, 304 (1909).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

Е. А. ТИМОФЕЕВА и Н. И. ШУЙКИН

КОНТАКТНО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ Н.ПЕНТАНА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ранее [1,2] нами сообщалось, что алюмохромовый катализатор, промотированный окисью калия (Al_2O_3; Cr_2O_3; K_2O = 90,7 : 5,6 : 3,7 мол.%), хорошо проводит дегидрирование н.пентана и изопентана. При 527° нам удалось получать катализаты н.пентана с содержанием 30—31% пентенов и катализаты изопентана с содержанием до 38% изопентенов. При проведении этих работ катализатор перед опытами сначала нагревался до 527° в токе воздуха, который затем вытеснялся азотом, после чего над ним пропускалось небольшое количество (~2 *мл*) исходного углеводорода для заполнения системы его парами и уравнивания температуры. Как показали наши дальнейшие исследования, активность катализатора значительно возрастает, если после выжигания «углистой пленки» с поверхности катализатора кислородом воздуха обработать его водородом.

Маслянский и Бурсман [3] установили, что восстановленный алюмохромовый катализатор более активен в реакции дегидрирования циклогексана, чем окисленный. Большое значение при этом имеет температура, при которой катализатор обрабатывается кислородом воздуха и водородом. В работах Вольтца и Веллера [4] также имеются указания на различное поведение окисленных или восстановленных алюмохромовых катализаторов в отношении электропроводности, их каталитической активности (водородно-дейтериевый обмен и разложение перекиси водорода) и отравления водой.

В настоящей работе контактирование н. пентана мы проводили с катализатором, предварительно обработанным кислородом воздуха и водородом, более или менее в стандартных условиях. Целью данного исследования являлось изучение влияния температуры на дегидрирование н. пентана на алюмохромокалиевом катализаторе и сравнение полученных результатов с равновесными концентрациями пентенов в этой реакции. Во всех опытах был подведен молярный баланс и выяснена зависимость селективности катализатора от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов был использован тот же катализатор, что и в предыдущей работе [2] (30 *мл*; 19,1 *г*; длина слоя катализатора 90 *мм*, внутренний диаметр трубки 18 *мм*). Катализатор предварительно нагревался в токе воздуха до температуры, превышающей на 3—5° намеченную температуру опыта. Затем, после вытеснения воздуха азотом (20 мин.), катализатор обрабатывался водородом в течение 1,5 часа. После этого в систему из шприцбюретки подавался с объемной скоростью 0,5 час.$^{-1}$ н. пентан (т. кип. при 760 *мм* 36,0—36,5°; n_D^{20} 1,3577; d_4^{20} 0,6263). В этой серии опытов катализатор проводил реакцию ~1 часа, а катализат и газ отбирались в течение последних 43—44 мин.; перед опытом над катализа-

тором пропускалось ~2,4 *г* н. пентана, во время опыта —6,27 *г*. Затем, после вытеснения из системы продуктов реакции и водорода азотом (20 мин.), катализатор обрабатывался воздухом с целью выжигания «кокса» (45—50 мин.). Образующаяся при этом вода поглощалась прокаленным хлористым кальцием, а углекислый газ — аскаритом. Ток проходящего через систему воздуха регулировался таким образом, чтобы температура ка-

Таблица 1

Влияние температуры на свойства жидкого катализата и состав газа

№ опыта	Температура в °С	Выход жидкого катализата в вес. %	Количество газа в *л* (НТД)	Свойства катализата			Состав газа в объемн. %			Углеродное число	Состав «кокса»
				n_D^{20}	йодное число*	содержание пентенов в вес. %	H_2	C_nH_{2n}	C_nH_{2n+2}		
1	450	99,6	0,182	1,3600	35,3	9,0	99,2	0,2	0,6	—	$C_{2,0}H_1$
2		99,6	0,180	1,3600	35,2	9,0	99,8	0,2	0,0	—	$C_{2,0}H_1$
3	475	97,6	0,545	1,3622	72,7	20,0	93,0	0,9	6,1	1,8	$C_{1,0}H_1$
4		98,4	0,505	1,3620	70,7	19,5	92,2	0,6	7,2	—	$C_{1,0}H_1$
5	500	92,0	0,950	1,3600	126,3	34,5	90,7	1,0	8,3	1,8	$C_{2,0}H_1$
6		92,6	1,007	1,3655	122,9	33,8	90,5	1,0	8,5	—	$C_{1,4}H_1$
7	527	84,4	1,811	1,3710	156,4	43,1	78,5	2,8	18,7	—	$C_{2,0}H_1$
8		85,7	1,760	1,3705	158,7	43,6	82,9	2,0	15,1	1,8	$C_{2,0}H_1$
9	550	77,0	2,357	1,3740	193,1	53,2	75,8	4,7	19,5	—	$C_{2,3}H_1$
10		76,4	2,339	1,3745	195,0	53,7	69,2	6,7	24,1	1,7	$C_{2,7}H_1$

* Йодное число определялось бромометрическим методом по Гальперну [5].

тализатора не превышала 600°. По этим данным определялся состав «кокса». В каждом проведенном опыте ориентировочно подсчитывался весовой баланс, который колебался в пределах 98—102%, что говорит о вполне удовлетворительной методике проведения опытов и улавливания продуктов реакции. В табл. 1 представлены свойства жидкого катализата и состав газа при различных температурах.

Таблица 2

Влияние температуры на выход продуктов реакции и на селективность катализатора
(в молярных процентах на пропущенный н.пентан)

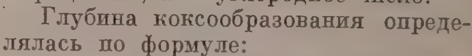
Температура опыта в °С	Неизмененный C_5H_{12}	Образовавшиеся C_5H_{10}	Количество н. пентана, превратившегося в		Молярный баланс	Селективность
			«кокс»	газ		
450	91	9	0	0	100	100
475	78	20	2	1	101	92
500	61	32	4	2	99	84
527	48	38	10	6	102	75
550	36	42	13	10	101	65

М о л я р н ы й   б а л а н с можно приближенно подсчитать, зная выход жидкого катализата, содержание в нем непредельных углеводородов, групповой анализ газа, углеродное число (количество объемов CO_2, образовавшегося при сжигании одного объема газообразных метановых углеводородов) и состав «кокса». При этом предполагается, что в газе не со-

держится олефинов. Практически они образуются лишь в небольших количествах. Глубина газообразования вычислялась по формуле:

$$P_{\text{г}} = \frac{G \cdot \alpha}{5},$$

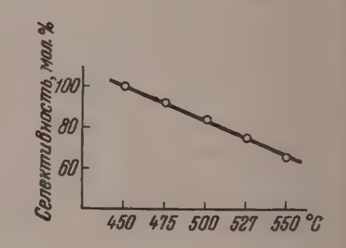
где $P_{\text{г}}$ — количество н. пентана в молярных процентах, превратившегося в газообразные углеводороды; G — сумма предельных и непредельных углеводородов в газе в молярных процентах; α — углеродное число.



Глубина коксообразования определялась по формуле:

$$P_{\text{к}} = \frac{2\left[\text{Н}_{\text{к}} + G\left(1 - \frac{\alpha}{5}\right)\right]}{12 - \frac{5}{y}},$$

Фиг. 1. Влияние температуры на молярный баланс продуктов реакции: *1* — н. пентан; *2* — пентены; *3* — «кокс»; *4* — газ



Фиг. 2. Влияние температуры на селективность катализатора

где $P_{\text{к}}$ — количество н. пентана в молярных процентах, превратившегося в «кокс»; $\text{Н}_{\text{к}}$— количество водорода в молярных процентах, выделившегося из «кокса»; G и α — то же, что в предыдущей формуле; y — коэффициент при С в составе «кокса» (C_yH_1).

$$\text{Селективность в мол. } \% = \frac{\text{моли образовавшегося } C_5H_{10}}{\text{моли распавшегося } C_5H_{12}} \cdot 100$$

Результаты по селективности катализатора и молярному балансу представлены в табл. 2 и на фиг. 1 и 2.

Равновесные концентрации пентенов. По значениям свободных энергий образования всех изомерных пентенов [6] были рассчитаны константы равновесия дегидрогенизации н.пентана (K_p) и по формуле

$$K_p = \frac{x^2}{1 - x^2} \quad (1)$$

вычислены соответствующие им выходы пентенов (x). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамический расчет реакции дегидрогенизации н. пентан ⇄ пентены

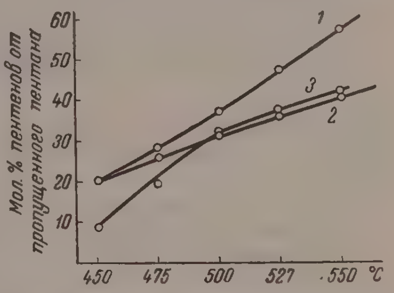
Углеводород	600°K (327°C)		700°K (427°C)		800°K (527°C)		900°K (627°C)	
	K_p	x	K_p	x	K_p	x	K_p	x
Пентен-1	0,00007	0,8	0,00286	5,3	0,04854	21,5	0,44703	55,6
цис-Пентен-2	0,00029	1,7	0,00922	9,6	0,12236	33,0	0,93510	69,5
транс-Пентен-2	0,00030	1,7	0,00902	9,5	0,12013	32,7	0,90426	68,9
Все пентены	0,00066	2,6	0,02110	14,4	0,29103	47,5	2,28639	83,4

Как показали наши опыты, реакция дегидрирования н. пентана сопровождается побочными реакциями — крекингом с образованием газообразных углеводородов и отложением на катализаторе «углистой пленки» (для краткости мы обозначили эти отложения «коксом») с одновременным выделением водорода.

По формуле*

$$k_p = \frac{x(n_3 - n_2 + x)}{(n + n_2 - x)(\Sigma n_i - n_2 + x)} \quad (2)$$

был рассчитан теоретический выход всех пентенов с учетом побочных реакций. Для этого в каждом опыте определялся состав реакционной смеси в молях продуктов реакции на 1 моль исходного н. пентана, где n_1 — неизмененный н. пентан; n_2 — пентены; n_3 — водород; n_4 — газообразные углеводороды; $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4$. В табл. 4 и на фиг. 3 представлены экспериментальные выходы пентенов и их равновесные концентрации, вычисленные по уравнениям (1) и (2). Значения K_p (графа 8) определены графически по данным табл. 3.



Фиг. 3. Равновесные и экспериментальные выходы пентенов в зависимости от температуры: *1* — равновесные концентрации по уравнению (1); *2* — равновесные концентрации по уравнению (2); *3* — экспериментальные выходы

Полученные результаты показывают, что при 450 и 475° катализатор обладает низкой активностью: в первом случае из н.пентана получается 50% равновесного выхода пентенов, во втором — 73% при высокой селективности (100 и 92% соответственно). При 500—550° катализатор становится более активным и реакция дегидрирования н. пентана практически достигает равновесия. Так как побочные реакции с повышением температуры усиливаются (в газ и «кокс» при 500° превращается 6 мол.% пентана, при 550° 23 мол.% пентана), селективность катализатора уменьшается

Таблица 4

Экспериментальные и равновесные выходы пентенов при различных температурах

№ опыта	Температура в °C	Выход на пропущенный н. пентан (молярные доли)					p	Равновесные концентрации пентенов (x)	
		C_5H_{12} n_1	C_5H_{10} n_2	H_2 n_3	газ n_4	Σn_i		по уравнению (1)	по уравнению (2)
1 2	450	0,907 0,907	0,092 0,092	0,093 0,093	0 0	1,092 1,092	0,04285	0,203	0,203 0,203
3 4	475	0,783 0,793	0,200 0,197	0,259 0,237	0,019 0,027	1,261 1,254	0,08511	0,280	0,257 0,266
5 6	500	0,603 0,612	0,326 0,322	0,438 0,467	0,046 0,049	1,413 1,450	0,15766	0,369	0,316 0,310
7 8	527	0,474 0,482	0,381 0,384	0,729 0,747	0,200 0,154	1,784 1,767	0,29103	0,475	0,359 0,357
9 10	550	0,361 0,354	0,420 0,422	0,916 0,830	0,293 0,369	1,990 1,975	0,48420	0,571	0,403 0,416

* Приведенный способ расчета, так же как и подведение молярного баланса, предложены И. И. Левицким.

с 84% при 500° до 65% при 550°. Этим же объясняется расхождение кривых *1*, с одной стороны, и *2* и *3* — с другой (фиг. 3). На фиг. 3 обращает на себя внимание тот факт, что в превращениях н.пентана на данном катализаторе «кокса» из н.пентана образуется значительно больше, чем газа.

Полученные результаты позволяют прийти к заключению, что для увеличения выходов пентенов в интервале температур 500—550° следует повышать не активность исследуемого катализатора, а его селективность.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние температуры на протекание реакции дегидрирования н. пентана в присутствии алюмохромокалиевого катализатора.

2. Показано, что при 500—550° в принятых условиях и при данной глубине протекания побочных реакций дегидрогенизация н. пентана достигает равновесия.

3. Установлено, что для увеличения выхода пентенов требуется не повышение активности исследуемого катализатора, а улучшение его селективности.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 567.
2. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 875.
3. Г. Н. Маслянский и Н. Р. Бурсман, ЖОХ 17, 208 (1947).
4. S. E. Voltz, S. Weller, J. Am. Chem. Soc. 75, 5226, 5231 (1953); 76, 1586 (1954).
5. Г. Д. Гальперн, Тр. Ин-та нефти АН СССР, № 4, 141 (1954).
6. J. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected values of physical and thermodinamic properties of hydrocarbons and related compounds, Cargenie press, Pittsburg, Pennsylvania 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

АЛ. А. ПЕТРОВ, С. Р. СЕРГИЕНКО, А. Л. ЦЕДИЛИНА и М. П. ТЕТЕРИНА

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ СОСТАВА C_{12}—C_{16}

Применение полифункциональных катализаторов позволило успешно решить задачу изомеризации насыщенных углеводородов с т. кип. до 150° [1] и создало объективные предпосылки для изучения изомерных превращений более высокомолекулярных углеводородов. Все же осуществление в присутствии гетерогенных катализаторов изомеризации парафинов с т. кип. выше 200° представляет немалые трудности, среди которых, несомненно, первое место принадлежит значительному крекингу изомеризуемых углеводородов. Полностью избежать крекинга (в данном случае — гидрокрекинга) при изомеризации достаточно высокомолекулярных углеводородов, по-видимому невозможно, так как и реакция изомеризации и процессы распада углеводородов идут на одних и тех же активных центрах. Можно лишь путем подбора оптимальных условий свести к минимуму процессы деструкции исходного сырья и обеспечить выход разветвленных алканов с т. кип. выше 200°, порядка 40—60%. В решении этой задачи применительно к изомеризации высокомолекулярных алканов подбор специальных катализаторов составляет основную и самую трудную проблему.

Платинированный алюмосиликатный катализатор, использованный в работе по изомеризации более низкомолекулярных алканов, оказался здесь, вследствие высокой крекирующей способности, мало пригодным. Попытка использовать для этой цели платинированный алюмосиликат с уменьшенной обработкой водяным паром, поверхностью до 100 *м²/г*, также не увенчалась успехом, так как этот катализатор оказался мало активным. Не дало эффекта и снижение содержания платины в катализаторе до концентрации ~ 0,1%, так как приготовленный таким образом катализатор оказался мало активным не только в отношении процессов гидрокрекинга, но и реакции изомеризации. Несколько лучшие результаты были получены в присутствии платинированной окиси алюминия, активированной фтористым водородом. Следует отметить, что катализаторы на основе окиси алюминия оказались более высокотемпературными по сравнению с алюмосиликатными катализаторами. Так, например, фторированная окись алюминия, содержащая 0,5% Pt, осуществляла в такой же степени реакцию изомеризации н. гептана при 410°, как платинированный алюмосиликат при 370°. Несмотря на более высокую температуру, селективность у платинированной окиси алюминия оказалась несколько выше, чем у платинированного алюмосиликата. Так, при изомеризации на этом катализаторе н. додекана при 410° и 10 *атм* было получено ~ 50% разветвленных додеканов при общем выходе жидких продуктов 80%, в то время как на платинированном алюмосиликате уже при 350° было получено только 30% не подвергшейся крекингу додекановой фракции. Некоторое уменьшение удельной поверхности окиси алюминия благоприятно влияет на селективность катализаторов,

полученных на ее основе. Однако катализатор, приготовленный на основе окиси алюминия с очень большим насыпным весом (0,85 *г/мл*; 140 *м²/г*) оказался мало активным, так что сильное снижение удельной поверхности катализаторов может оказаться даже вредным.

Из других факторов заметное влияние на селективность изомеризации оказывает давление. Надо сказать, что влияние давления на процессы изомеризации и гидрокрекинга, по крайней мере для высокомолекулярных углеводородов, еще окончательно не выяснено, и работы в этом направлении необходимо продолжить, так как имеющиеся пока факты довольно противоречивы. Во всяком случае, выбранные в настоящем исследовании условия не являются, по-видимому, оптимальными (главным образом это относится к материальному балансу), а обусловлены в основном, следующим соображением: осуществление изомеризации с удовлетворительными выходами искомых фракций в условиях, сопоставимых с условиями, примененными при изучении изомеризации алканов C_6—C_8 [1]. Трудность изучения влияния давления на изомеризацию высших алканов заключена также в недоступности синтеза в больших количествах исходных продуктов. Влияние же давления на гидрокрекинг и изомеризацию алканов C_6—C_8 не всегда, как это будет показано ниже, совпадает с таковым в случае более высокомолекулярных продуктов. Все же некоторые наблюдения о влиянии давления на превращения углеводородов можно привести. Давление оказывает влияние, по сути дела, на две реакции: изомеризации и гидрокрекинга. Повышение давления в присутствии активированной окиси алюминия снижает гидрокрекинг, причем это положение справедливо для углеводородов любого молекулярного веса. Что же касается алюмосиликатного катализатора, то здесь гидрокрекинг сравнительно низкомолекулярных алканов (гептан), как уже указывалось [1], увеличивается с повышением давления, в то время как гидрокрекинг додекана с повышением давления уменьшается.

Так же не совсем все ясно и в вопросах влияния давления на реакцию изомеризации. Так, в процессах на алюмосиликатном катализаторе, по крайней мере для температур ~ 370° и выше, повышение давления практически мало влияет на глубину изомеризации углеводородов любого молекулярного веса, что, в общем, совпадает с данными и других авторов [2]. В то же время повышение давления в наших опытах с додеканом в присутствии активированной окиси алюминия заметно уменьшало количество образующихся разветвленных углеводородов, тогда как изомеризация более легкокипящих алканов (гептан—декан) как по нашим, так и по имеющимся в литературе данным [3, 4] мало зависит от давления. Возможно, что некоторую роль здесь играет явление капиллярной конденсации додекана в порах катализатора. Во всяком случае надо всегда учитывать тот факт, что температурные условия изомеризации часто лежат ниже критических температур алканов C_{12}—C_{16} (например, критическая температура н. додекана 390°). Говоря о влиянии давления на изомеризацию, следует иметь в виду, что речь здесь идет об изменении давления в пределах 10—50 *атм*. Торможение изомеризации высоким давлением водорода (~ 500 *атм*) имеет иной химический смысл и легко объяснимо отсутствием в равновесной смеси алкан $\leftrightarrows$ алкены + + H_2, необходимой для изомеризации концентрации олефинов [5, 6]. Отсюда видно, что выбор оптимальных условий при проведении изомеризации высокомолекулярных углеводородов является делом нелегким.

Ввиду того что, как уже указывалось выше, основной целью нашей работы являлось изучение состава и свойств изомеризатов, получающихся в условиях, по возможности близких к условиям изомеризации более легко кипящих алканов [1], то мы провели изомеризацию алканов состава C_{12}—C_{16} при небольших давлениях на сравнительно активном катализаторе (окись алюминия, содержащая 1% фтора и 0,5% пла-

тины). Активность такого катализатора при 410° соответствовала активности при 370°, примененного в предыдущей работе платинированного алюмосиликата [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изомеризация алканов C_{12}—C_{16} проведена в проточной системе в специальной установке, предназначенной для работы в условиях повышенных давлений. Описание установки приведено ранее [1]. Катализатор готовился следующим образом: порция окиси алюминия (насыпной вес 0,72 *г/мл*) выдерживалась в течение суток в 0,1 *N* растворе фтористоводородной кислоты, затем раствор декантировался, а катализатор высушивался при температуре 120—130°; активированная таким образом окись алюминия обрабатывалась раствором платинохлористоводородной кислоты, содержащим необходимое количество платины. Предварительно определялась поглотительная способность данного образца окиси алюминия. Полученный катализатор снова высушивался при 120—130°, а затем восстанавливался нагреванием в токе водорода в стеклянном реакторе до температуры 500°. Охлажденный катализатор переносился в стальной реактор установки, где он еще раз нагревался до 500° уже под давлением водорода.

Опыты по изомеризации проведены с применением следующих давлений водорода: 10 *атм* для додеканов, тридекана и тетрадекана; 8 *атм* для пентадекана и 6 *атм* для гексадекана. Температура опытов 400° (за исключением опытов с н. додеканом и 2-метилундеканом, проведенных при 410°). Объемная скорость во всех опытах — 1,0 $час^{-1}$, а молярное отношение водород : сырье равно 4. Анализ полученных изомеризатов алканов проводился, в основном, так же как анализ изомеризатов высокомолекулярных алкенов [7].

Основными показателями для суждения о строении полученных в результате изомеризации углеводородов являлись их инфракрасные спектры поглощения и температуры застывания. Применялась следующая последовательность операций при анализе изомеризатов. Полученный катализат перегонялся полностью из колбы Фаворского; далее на колонке отгонялись легко кипящие фракции, кипящие ниже, чем изомеры исходного углеводорода. Остаток, по температуре кипения соответствующий изомерам исходного углеводорода, характеризовался по основным свойствам (молекулярный вес, инфракрасные спектры, температура застывания и пр.). Так как катализаты, полученные при изомеризации алканов нормального строения, обычно содержали 20—30% исходных углеводородов, то последние предварительно удалялись обработкой сухим карбамидом по известным методикам. Аналогичный ход анализа катализата применен недавно Миначевым и Шуйкиным с сотрудниками в работе по изомеризации н. декана [3]. Детальное описание методики определения средней степени разветвленности парафинов на основании инфракрасных спектров поглощения было опубликовано нами ранее [8]. В настоящей работе нами заново проверены отношения оптических плотностей полос в области 3,35—3,51 μ $\left[\frac{I_{3,42}}{I_{3,38}}; \frac{I_{3,51}}{I_{3,38}}\right]$ для 30 индивидуальных алканов состава C_{12}—C_{16} различной степени разветвленности. Эта же величина $\left[\frac{I_{3,42}}{I_{3,38}}; \frac{I_{3,51}}{I_{3,38}}\right]$ с учетом действительного молекулярного веса исследуемых углеводородных смесей использовалась и при определении средней степени разветвленности полученных изомеризатов.

Следует остановиться на материальном балансе опытов по изомеризации алканов C_{12}—C_{16}. Как уже сообщалось выше, реакции гидрокрекинга здесь довольно значительны и избежать этого явления практи-

чески невозможно. Однако, так как гидрокрекинг, в основном, протекал по середине молекулы, то выходы жидких продуктов были довольно высокими и достигали 80—90%. Труднее точно оценить, из-за относительно больших потерь при разгонках, выходы углеводородов молекулярного веса, равного исходному; во всяком случае эти величины составляли не менее половины полученных жидких продуктов, т. е. 40—50% в пересчете на исходный углеводород. Более низкий выход искомых продуктов ввиду низких давлений был в опытах с пентадеканом и гексадеканом. Использованные в работе углеводороды были синтезированы по реакциям Гриньяра и Гриньяра-Вюрца. Полупродукты синтеза — третичные спирты — дегидратировались над чистой окисью алюминия при температуре 280—300° в вакууме при 10 *мм*. Олефины затем гидрировались в автоклаве над никелем Ренея при 150—170° и 100—120 *атм*. Свойства и способы получения углеводородов приведены в табл. 1. Результаты изомеризации девяти индивидуальных алканов приведены в табл. 2.

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, остановимся на термодинамических возможностях изомерных превращений алканов данного молекулярного веса. Ввиду того, что никаких экспериментальных и расчетных значений свободных энергий за исключением н. алканов для столь высокомолекулярных углеводородов нет, мы вынуждены были для расчета равновесных смесей использовать соответствующие значения низкомолекулярных углеводородов. Надо сказать, что такая экстраполяция не только справедлива, что было показано в работах Татевского [9, 10], но, по нашему мнению, при некоторых поправках может дать не менее точные показатели, чем экспериментальные термохимические измерения свойств высокомолекулярных алканов. Опытные данные по изомеризации алканов состава C_6—C_8 свидетельствуют о том, что изомеризация идет главным образом в сторону образования моно- и диметилзамещенных алканов. Равновесный состав, вычисленный по термодинамическим значениям только этих углеводородов, был назван нами условно «реальным равновесным составом» [1].

Таблица 1

Свойства и способы получения алканов

Алканы	Т. кип. в° С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Способ получения
н. Додекан	103,5 (18,5) (212°)	1,4211	0,7501	Из магнийбромнонила и бромистого аллила
2-Метилундекан	95 (16) (200°)	1,4207	0,7473	Из магнийбромнонила и ацетона
5-Метилундекан	96 (18) (196)	1,4227	0,7512	Из магнийбромгексила и метилбутилкетона
2,4-Диметилдекан	87 (17,5) (188°)	1,4195	0,7468	Из магнийбромгексила и метилизобутилкетона
2,5,8-Триметилнонан	87 (22) (182°)	1,4182	0,7462	Из магнийбромизоамила и этилацетата
н.Тридекан	114 (13) (232°)	1,4258	0,7574	Из магнийбромдецила и бромистого аллила
н.Тетрадекан	123,5 (11) (250°)	1,4288	0,7630	Из магнийбромдецила и масляного альдегида
н.Пентадекан	134,5 (9) (270°)	1,4313	0,7691	Из магнийбромпропила и лауринового альдегида
н.Гексадекан	145,5 (8,5) (288°)	1,4342	0,7744	Из магнийбромнонила и энантола

* В скобках даны температуры кипения, пересчитанные на атмосферное давление.

Вычислим теперь «реальный равновесный состав» для высокомолекулярных алканов. Нет надобности доказывать, что для алканов состава

Таблица 2

Свойства изомеризатов алканов C_{12}—C_{16}

Исходные углеводороды	Пределы выкипания в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес *	Температура застывания в °C **	Состав по данным ИФС *** в % монозамещенные	дизамещенные	Удалено карбамидом в %
2-Метилундекан	180—200	1,4453	0,7871	150	—77	50	50	—
5-Метилундекан	180—205	1,4345	0,7704	159	—64	50	50	—
2,4-Диметилдекан	180—205	1,4327	0,7677	165	—70	0	100	—
2,5,8-Триметилнонан	170—200	1,4349	0,7712	159	—80	0	100	—
Додекан	180—210	1,4337	0,7697	159	—82 (—30)	20	80	17
Тридекан	195—225	1,4323	0,7678	171	—84 (—25)	20	80	30
Тетрадекан	210—245	1,4368	0,7755	187	—84 (—15)	10	90	34
Пентадекан	225—260	1,4442	0,7868	197	—79 (—15)	0	100	32
Гексадекан	240—277	1,4532	0,8008	201	—72 (—5)	0	100	27

* Приведены значения молекулярных весов разветвленных углеводородов катализатов.

** В скобках указана температура застывания до обработки карбамидом.

*** После обработки карбамидом.

C_{12} и выше практически неосуществимы расчеты равновесных концентраций всех теоретически возможных изомеров, да в этом и нет особой необходимости. Можно только рассчитать концентрации фактически образующихся нормальных, монометилзамещенных и диметилзамещенных углеводородов, а также, если это будет необходимо, еще какой-либо группы углеводородов, обладающих общим структурным признаком.

Для алканов состава C_6—C_8 имеются следующие, вычисленные Россини [11] и экспериментально проверенные данные по константам равновесия K_p изомеризации н. алканов (табл. 3).

Таблица 3

Константы равновесия изомеризации алканов в указанные изомеры

Изомеры	227°C (500°K)	327°C (600°K)	427°C (700°K)
2-Метилпентан	1,96	1,57	1,2
2-Метилгексан	1,94	1,65	1,34
2-Метилгептан	2,11	1,60	1;33
3-Метилпентан (симм.)	0,95	0,79	0,70
3-Метилгексан	2,3	2,17	1,87
3-Метилгептан	2,27	1,90	1,68
4-Метилгептан (симм.)	0,74	0,61	0,54
2,4-Диметилпентан (симм.)	1,1	0,6	0,4
2,4-Диметилгексан	1,82	0,12	0,81
2,5-Диметилгексан (симм.)	1,77	0,96	0,63

Примечание. В настоящее время имеются новые, исправленные значения свободных энергий алканов (12). Ввиду того, что исправлению подвергались главным образом значения свободных энергий н. алканов, то приводимые в дальнейшем расчеты, при использовании новых данных, будут отличаться лишь очень небольшим изменением в сторону увеличения концентраций н. алканов в равновесных смесях. Однако абсолютные значения K_p изомеризации н. алканов в разветвленных углеводородах будут заметно меньшими.

Практически при изомеризации любого высокомолекулярного н. алкана будут образовываться как монометилзамещенные алканы с различным положением боковой метильной группы, так и полиметилзамс-

щенные, в основном диметилзамещенные алканы с различным положением боковых метильных групп. Мы не принимаем в дальнейшем в расчет образование триметилзамещенных или более разветвленных алканов, так как образование продуктов такого строения не обнаружено в катализате, а, наоборот, найдено, что триметилзамещенные алканы стремятся к переходу в диметилзамещенные изомеры.

По данным табл. 1 можно заметить, что K_p изомеризации н. алканов в углеводороды одинаковых структурных форм, например 2-метилалканы, 3-метилалканы и т. д., довольно близки между собой, что дает право экстраполировать эти значения K_p и на более высокомолекулярные алканы. Подобная экстраполяция означает, что, начиная с некоторого молекулярного веса, среди углеводородов, имеющих одинаковое строение, переход от низшего гомолога к высшему вызывает для всех алканов одинаковое увеличение величины ΔZ_T^0. Это положение справедливо при условии, что внедрение новой группы CH_2, при переходе к следующему гомологу, происходит в основной цепи на достаточном удалении от имеющихся разветвлений. Для значений ΔH_T^0 удовлетворительные результаты, по данным Татевского, получаются уже присоединением новой метиленовой группы к углеродному атому, находящемуся в β-положении к разветвлению.

Ввиду того, что энтропийный фактор (ΔS_T^0) более чувствителен к изменениям строения, то одинаковое значение в изменении ΔZ_T^0 при переходе к следующему гомологу можно ожидать только, и то с известным приближением, при условии присоединения новой метиленной группы к углеродному атому, находящемуся в γ- и более далеком положении по отношению к имеющимся разветвлениям. Кроме того, при этом всегда надо следить за тем, чтобы переход от одного гомолога к другому не сопровождался изменением общей симметрии молекулы, так как последнее обстоятельство резко меняет значение ΔS_T^0, а следовательно, и ΔZ_T^0. К углеводородам, имеющим симметричную структуру, могут быть отнесены: 3-метилпентан, 2,4-диметилпентан, 2,5-диметилгексан, 4-метилгептан и др.

Практически, для значений K_p реакций изомеризации н. алканов в 2-метилалканы и 3-метилалканы можно использовать соответствующие данные октанов. Для K_p изомеризации н. алканов в 4-метилалканы, 5-метилалканы и в алканы с более центральным положением боковой метильной группы (кстати говоря, по нашим представлениям K_p изомеризации в эти алканы должны быть близкими между собой) данные 4-метилгептана использовать нельзя, так как последний углеводород обладает симметричной структурой. Исходя из тех соображений, что при переходе от 3-метилалканов к 4-метилалканам и т. д. значения ΔH_T^0, по Татевскому, не меняются, а изменение значения ΔZ_T^0 должно быть, по-видимому, незначительным, нами в дальнейшем для K_p изомеризации н. алканов в 4-метил, 5-метил и в i-метилалканы будет использовано значение K_p изомеризации н. октана в 3-метилгептан.

Перейдем теперь к значению K_p для диметилзамещенных алканов. В порядке возрастающей термодинамической устойчивости (уменьшения величины ΔZ_T^0) все углеводороды данного структурного типа могут быть разбиты на три группы.

1. Алканы с вицинальными боковыми метильными группами. Так как значение свободных энергий этих алканов относительно высоки, то образование углеводородов данной структурной формы при изомеризации в дальнейшем не учитывается. По тем же соображениям из расчета исключены гем-диметилзамещенные алканы.

2. Алканы с боковыми метильными группами, находящимися в β-положении друг к другу. Для K_p изомеризации в алканы соответствующе-

го строения может быть использована K_p изомеризация октана в 2,4-диметилгексан, причем ввиду того, что при изомеризации более высокомолекулярных углеводородов будут преобладать (по чисто статистическим соображениям) изомеры с более центральным положением боковых метильных групп, среднее значение K_p изомеризации н. алканов в β-диметилзамещенные алканы должно быть по сравнению с K_p изомеризации соответствующих октанов несколько увеличено (на 5—7% от значения K_p октанов).

3. Третью, наиболее важную группу составляют диметилзамещенные алканы с боковыми метильными группами, расположенными в γ- и в более далеком положении друг к другу. Взаимное влияние боковых метильных групп здесь уже практически не имеет места. K_p изомеризации в соответствующие алканы может быть вычислена из K_p изомеризации октана в 2,5-диметилгексан с учетом, конечно, поправки на эффект симметрии. Приближенно изменение изобарного потенциала при переходе н. алкана в 2,5-диметилалканы можно оценить следующим образом: $\Delta(\Delta Z_T^0) = \Delta Z_T^0$ 2,5-диметилгексана — ΔZ_T^0 н. октана — [(ΔZ_T^0 н. октана — — ΔZ_T^0 2,4-диметилгексана) — (ΔZ_T^0 н. гептана — ΔZ_T^0 2,4-диметилпентана), т. е. изменение изобарного потенциала при изомеризации нормальных алканов в γ-диметилзамещенные алканы равно: изменению изобарного потенциала при изомеризации н. октана в 2,5-диметилгексан минус абсолютная разность изменения изобарных потенциалов при изомеризации двух н. алканов в близкие по строению диметилзамещенные алканы, из которых один обладает симметричной структурой. В соответствии с этим изменением ΔZ_T^0 и была рассчитана K_p изомеризации н. алканов в 2,5-диметилалканы, причем к типу 2,5-диметилалканов отнесены и 2,6-, 2,7-, а также и 3,6-, 4,7- и прочие диметилзамещенные алканы, K_p изомеризации которых приравнены к K_p изомеризации в 2,5-диметилалканы. Условно (табл. 5) все эти диметилзамещенные алканы названы γ-диметилзамещенными углеводородами. На основании всех этих соображений мы остановились на следующих средних значениях K_p изомеризации для н. алканов состава C_9 — C_{16} (табл. 4).

Таблица 4

Средние значения K_p изомеризации н. алканов C_9—C_{16} в указанные изомеры

Изомеры	227 °C (500 °K)	327 °C (600 °K)	427 °C (700 °K)
2-Метилалканы	2,0	1,6	1,3
3-Метилалканы и остальные монозамещенные (за исключением симм. форм)	2,3	1,9	1,7
2,4- и т. п. дизамещенные (за исключением симм. форм)	1,9	1,2	0,9
2, 5-, 2,6-, 3,6-, 4,8-, и т. п. дизамещенные алканы (за исключением симм. форм)	2,8	1,8	1,3

Далее, на основании средних значений K_p, приведенных в табл. 4, с учетом фактически существующих монометил- и диметилзамещенных углеводородов состава C_8 — C_{16}, нами был подсчитан «реальный равновесный состав» для изомеризатов алканов C_8 — C_{16} (табл. 5). Образование углеводородов симметричных структурных форм, кроме октанов, в расчет не принималось.

Из данных, приведенных в табл. 5, видно, что преобладающими структурными формами при изомеризации высокомолекулярных алканов (C_{12} и выше) являются диметилзамещенные углеводороды при незначительной концентрации н. алканов. Из сопоставления полученных опытных и рассчитанных величин нетрудно убедиться, что опытные данные по изомеризации алканов C_{12}—C_{16} (табл. 2) в основном соответствуют рас-

Таблица 5

Реальные равновесные концентрации высших алканов (в процентах)

	227 °C (500 °K)			327 °C (600 °K)			427 °C (700 °K)			Структурные формы
	норм.	монозамещен.	дизамещен.	норм.	монозамещен.	дизамещен.	норм.	монозамещен.	дизамещен.	
Октаны	10	53	37	14	58	28	17	59	24	Монозамещ. (М): 2-,3-,4-метил Дизамещен. (Д): 1β, 1γ
Нонаны	8	54	38	11	58	31	13	60	27	М : 2-,3-,4- метил Д : 1β, 1γ
Деканы	6	40	54	8	44	48	10	47	43	М : 2-,3-,4- метил Д : 2β, + 2γ
Додеканы	3	27	70	4	33	63	6	36	58	М : 2-,3-,4-,5- метил Д : 3β +6γ
Гексадеканы	1	14	85	2	18	80	2	23	75	М : 2-,3-,4-,5-,6-,7- метил Д : 5 β +25 γ

четным значениям. Так, практически не удалось обнаружить образования н. додекана в изомеризатах 2-метил- и 5-метилундеканов. Данные инфракрасных спектров большинства изомеризатов также определенно говорят за преобладание диметилзамещенных алканов. Об этом же свидетельствуют и весьма низкие температуры застывания изомеризатов, причем надо отметить, что такими низкими температурами застывания среди углеводородов данного молекулярного веса обладают только диметилзамещенные алканы. К сожалению, мы очень мало можем сказать относительно положения боковых метильных групп в основной цепи; по-видимому, несколько преобладают разветвленные алканы с более центральными положениями разветвлений, о чем свидетельствуют очень низкие температуры застывания и стеклование изомеризатов пентадекана и гексадекана. Некоторые ориентировочные данные о температурах застывания индивидуальных алканов этой области приведены ниже:

2,4-Диметилдодекан:	—55°	Кристаллизуется
3,5-Диметилдодекан:	—75°	Стеклуется
2,4-Диметилтридекан:	—49°	Кристаллизуется
2,4-Диметилтетрадекан:	—35°	»
7,8-Диметилтетрадекан:	—70°	Стеклуется

Интересно сопоставить результаты изомеризации алканов C_{12}—C_{16} с результатами изомеризации соответствующих алкенов [7]. В случае олефинов, процесс изомеризации углеводородов н. строения идет быстрее, чем у парафинов, так как изомеризаты олефинов практически не содержат н. алкенов, в то время как содержание н. алканов в изомеризатах парафинов достигает 20—30%. Однако дальнейшая изомеризация и образование диметилзамещенных протекают быстрее у алканов (60—80%), чем у соответствующих алкенов (30—40%), причем вряд ли последнее обстоятельство обусловлено термодинамическими соображениями. Вообще при изомеризации алканов любого молекулярного веса, по сравнению с изомерными превращениями алкенов, уровень рассчитанных равновесных концентраций достигается значительно легче. Так например, сильно разветвленный углеводород — 2, 5, 8-триметилнонан — переходит в дизамещенные алканы, в то время как соответствующий алкен сохраняет свою структуру без изменения. 5-Метилундекан образует до 50% дизамещенных углеводородов, в то время как соответствующий алкен практически не изменился и т. д. Как общую закономерность можно также отметить то, что состав продуктов изомеризации алканов более разнообразен. Объясняется это, по-видимому, тем, что в случае алканов

кратная связь может возникнуть практически в любом месте углеродной цепи, а следовательно, и в любом месте может образоваться боковая метильная группа.

Общие представления об изомеризации алканов, протекающей через стадию дегидрирования их в алкены, изложены в нашей предыдущей работе [1]. В случае же алкенов кратная связь, которая, конечно, в известных пределах может передвигаться по углеродной цепи, является все же в значительной степени фиксированной. Особенно это относится к углеводородам, уже имеющим боковую метильную группу. Этим, по-видимому, и объясняется большая легкость образования диметилзамещенных алканов, так как возникновение реакционного центра у молекулы разветвленного парафина имеет практически те же возможности, что и возникновение реакционного центра у нормальных парафинов. Понятно, что в случае изомеризации алкенов реакционный центр ограничивается небольшим числом углеродных атомов, так или иначе примыкающих к кратной связи.

В заключение необходимо отметить, что продукты изомеризации наиболее высококипящих алканов, ввиду низкого давления водорода в этих опытах, содержали некоторое количество (7—10%) ароматических углеводородов. Затормозить полностью процесс их образования можно только повышением давления (до величины порядка 20—25 *атм*), а это, в свою очередь, связано с подбором специальных катализаторов, позволяющих работать при любых давлениях для углеводородов, кипящих в пределах 300°.

ВЫВОДЫ

1. Изучен процесс изомеризации ряда алканов состава C_{12}—C_{16} в присутствии полифункционального катализатора под давлением водорода.
2. В результате изомеризации алканов данного молекулярного веса образуются разветвленные углеводороды преимущественно с двумя боковыми метильными группами.
3. Найден катализатор с уменьшенной расщепляющей способностью в процессах изомеризации высококипящих углеводородов.
4. Проведен термодинамический расчет «реального равновесного состава» для алканов C_{12}—C_{16}.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, М. П. Тетерина, А. Н. Кислинский и Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 437.
2. F. Ciapetta, J. Hunter, Ind. Eng. Chem. 45, 47 (1953).
3. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 352.
4. W. Hettinger, J. Keith, J. Gring, J. Teter, Ind. Eng. Chem: 47, 719 (1955).
5. М. Г. Гоникберг, А. Е. Гаврилова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 157.
6. М. Г. Гоникберг, А. Ф. Платэ и А. Е. Гаврилова, ДАН 83, 81 (1952).
7. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина и Ю. П. Егоров, Химия и технол. топлива, № 1, 26 (1956).
8. Ю. И. Егоров и Ал. А. Петров, ЖАХ 11, вып. 4, 483 (1956).
9. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953.
10. В. М. Татевский, Уч. зап. МГУ, вып. 174, стр. 244, 1955.
11. E. Prosen, K. Pitzer, F. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 34, стр. 255 (1945).
12. Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, Pittsburgh, Pennsylvania, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

И. Н. НАЗАРОВ и Э. А. МИСТРЮКОВ

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 183. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 4-ПИПЕРИДОНОВ ДЕЙСТВИЕМ АММИАКА ИЛИ ПЕРВИЧНЫХ АМИНОВ НА АЛКЕНИЛ-β-ДИАЛКИЛАМИНОЭТИЛКЕТОНЫ

В предыдущем сообщении [1] был описан синтез 4-пиперидонов путем циклизации дивинилкетонов, полученных при расщеплении йодметилатов алкенил-β-диэтиламиноэтилкетонов [2]. Однако в дальнейшем было выяснено, что те же 4-пиперидоны значительно удобнее получать непосредственно из непредельных β-аминокетонов, минуя стадию превращения их в дивинилкетоны. Этому вопросу и посвящено настоящее сообщение.

При смешении водного раствора метиламина с алкенил-β-диэтиламиноэтилкетоном происходит быстрое растворение аминокетона с заметным разогреванием. Если полученный раствор нагреть, то гладко выделяется диэтиламин и образуется 4-пиперидон с выходом до 95%. Процесс циклизации непредельных β-аминокетонов (I) в 4-пиперидоны (III) протекает через образование диаминокетонов (II) путем присоединения метиламина по двойной связи, согласно следующей схеме:

$$\begin{array}{l} \qquad CO \\ \diagdown\ \diagup \quad \diagdown \\ \ \ C \qquad\quad CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \\ \ \ \| \\ \ \ C \\ \diagup\ \diagdown \\ \qquad H \quad (I) \end{array} \xrightarrow{CH_3NH_2}$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} \qquad CO-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ \ CH \\ \ \ | \\ \ CH \\ \diagup\ \diagdown \\ \qquad NHCH_3 \quad (II) \end{array} \xrightarrow[(H_2O)]{-HN(C_2H_5)_2} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \qquad CH- \\ | \qquad\quad | \\ H_2C \qquad CH- \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \\ | \\ CH_3 \quad (III) \end{array}$$

Образовавшиеся таким образом β, β′-диаминокетоны (II) при нагревании количественно отщепляют диэтиламин и дают 4-пиперидоны. Необходимо отметить, что циклизация β, β′-диаминокетонов (II) в 4-пиперидоны (III) происходит только в присутствии воды. Если же присоединить метиламин к непредельному аминокетону (I) в безводной среде, например в метаноле, затем удалить метанол и избыток метиламина в вакууме, то маслообразный остаток, представляющий собой диаминокетон (II), выделяет лишь незначительное количество пиперидоновой фракции даже при нагревании значительно выше температуры кипения пиперидона [при дальнейшем нагревании происходит полное осмоление диаминокетона (II)]. При нагревании же указанного остатка с водой почти количественно выделяется диэтиламин и образуется 4-пиперидон с вы-

ходом выше 90%. Вода, по-видимому, необходима для аммонизации диэтиламиногруппы в диаминокетоне (II), а также для уменьшения энергии отщепления диэтиламина за счет гидратации последнего. Таким образом,

действием водного раствора метиламина на описанные ранее [2] алкенил-β-диэтиламиноэтилкетоны (I) с последующим нагреванием раствора при температуре 80—95° были получены γ-пиперидоны (IV)—(VII), интересовавшие нас в связи с изысканием новых высокоактивных обезболивающих веществ:

(IV) (V) (VI) (VII)

Аналогичным путем при действии водного аммиака на алкенил-β-диэтиламиноэтилкетоны (I) были получены с выходом ~60% пиперидоны (VIII)—(XI), не содержащие при азоте заместителей:

(VIII) (IX) (X) (XI)

Этот процесс требует более жестких условий, чем в случае метиламина и протекает, возможно, через промежуточное образование дивинилкетонов или через предварительный аминообмен с последующей циклизацией. Соответствующих диаминокетонов типа (II) в этом случае получить не удалось

водн. NH_3

Из пиперидонов (IX) и (X) получены соответствующие бензоильные производные путем нагревания хлоргидратов этих пиперидонов с хлористым бензоилом:

```
        CO                                    CO
   \  /    \                             \  /    \
   CH       CH2                          CH       CH2
   |        |       C6H5COCl             |        |        +2HCl.
   CH       CH2    ---------->           CH       CH2
  /  \     /                            /  \     /
      NH·HCl                                 N—COC6H5
```

Мы пытались применить также описанный выше метод для получения 1-метил-2-фенил-4-пиперидона (XIII). Однако при нагревании непродельного аминокетона (XII) [3] с метиламином хотя и выделяется диэтиламин, но получаются лишь неперегоняющиеся продукты конденсации пиперидона (XIII)

```
                 CO                                            O
               /    \                                          ||
           CH        CH2                                  [   /  \   ]
           ||        |          +H2NCH3                   [  |    |  ]
  C6H5—CH          CH2—N(C2H5)2 ----------->              [   \  /   ]  → продукты конденсации
                                 −HN(C2H5)2               [ C6H5  N  ]
                                                          [       |  ]
                                                          [      CH3 ]
           (XII)                                              (XIII)
```

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2,3-Триметил-4-пиперидон (V). Смесь 41,8 *г* 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-3 [2] (0,228 *мол*) и 24 *мл* 36%-ного водного метиламина (0,274 *мол*, избыток 20%) встряхивалась 10—15 мин. При этом наблюдалось полное растворение аминокетона с заметным разогреванием (~ 40°). Полученный таким образом раствор нагревался при 90—93° для равномерного кипения в слабом токе азота в течение 1 часа. Собранный в приемнике диэтиламин очищался от примеси метиламина и воды путем кипячения над едким натром. Получено 15 *г* диэтиламина (выход 90%). Реакционная масса охлаждалась, насыщалась поташом, основание экстрагировалось эфиром, сушилось и перегонялось. Получено 30,64 *г* (95%) 1,2,3-триметил-4-пиперидона (V) с т. кип. 68—70° (7 *мм*); $n_D^{19,5}$ 1,4690. Очищенный от примеси имина нагреванием с разбавленной соляной кислотой пиперидон кипит при 63—64° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,4678. Пикрат плавится при 172° (из спирта) и не дает депрессии с описанным ранее образцом [1].

1-Метилпергидрохинолон-4 (VI). Смесь 32 *г* β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклогексенилкетона [2] (0,155 *мол*) и 18,5 *мл* 39%-ного водного метиламина (0,233 *мол*, избыток 50%) взбалтывалась в закрытом сосуде в течение 1,5 час. при 30—35°, пока не наступило полное растворение аминокетона. Полученный раствор нагревался, как в предыдущем опыте, при 90—95° в течение 50 мин. Основание выделялось из раствора насыщением поташом и экстрагированием эфиром. После перегонки получено 24,4 *г* (94%) 1-метилпергидрохинолона-4 (VI) с т. кип. 71—72,5° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4962. После очистки от примеси имина, как описано ранее, вещество имеет т. кип. 67—68° (0,1 *мм*); n_D^{22} 1,4958.

	Найдено %:	C 72,05;	H 10,37;	N 8,60
$C_{10}H_{17}NO$.	Вычислено %:	C 71,9;	H 10,2;	N 8,38

Пикрат плавился при 193—194° (из смеси диоксана с изобутанолом).

1-Метилпергидропириндон-4 (VII). Неочищенный β-диэтиламиноэтил-Δ'-циклопентенилкетон, полученный при гидратации 185 *г* 1-диэтилами-

но-3-(Δ^1-циклопентенил)пропина-2 [2], прибавлялся при перемешивании и охлаждении (температура не выше 25°) к 105 *мл* 40%-ного водного метиламина. Полученный таким образом раствор размешивался 30 мин., затем нагревался при 80—92° в слабом токе азота в течение 1 часа. Выделяющийся диэтиламин собирался и очищался, как указано выше; выход 93 *мл*. Продукт реакции выделялся как в предыдущем опыте. Получено 109,4 *г* 1-метилпергидропириндона-4 (VII) (выход 68%, из расчета на исходный винилацетиленовый амин) с т. кип. 80—83° при 2 *мм*. После очистки от примеси имина, как описано ранее, вещество имеет т. кип. 62—63° (0,5 *мм*); $n_D^{19,5}$1,4957 и представляет собой бесцветную со слабым запахом жидкость, быстро темнеющую на воздухе

	Найдено %:	C 70,87;	H 9,93;	N 9,31
$C_9H_{15}NO$.	Вычислено %:	C 70,7;	H 9,80;	N 9,17

Пикрат плавится при 170—171° с разложением (из водного спирта).

1,3-Диметил-4 пиперидон (IV). 18,8 *г* (0,111 *мол*) 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-она-3 [2] смешивались при охлаждении льдом с 18 *мл* 40%-ного водного метиламина (0,222 *мол*), и полученный таким образом раствор нагревался при 80—85° в слабом токе азота в течение 30 мин. Образовавшийся пиперидон выделялся из реакционной массы как описано выше. Получено 8,5 *г* (60%) 1,3-диметил-4-пиперидона (IV) с т. кип. 35—36° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4620. Пикрат плавится при 191—192° и не дает депрессии с образцом, полученным другим путем [4].



Взаимодействие 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-3 с метиламином в безводной среде. Смешивались 34,4 *г* (0,187 *мол*) 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-3 [2] и 45 *мл* 26%-ного метанольного раствора метиламина (0,374 *мол*), и полученный таким образом раствор оставлялся на 1 час при комнатной температуре. Затем метанол и избыточный метиламин отгонялись в вакууме при нагревании до 35°, а остаток перегонялся в вакууме 7 *мм* и нагревании до 100°, при этом в приемнике собиралось лишь около 6 *г* дистиллата. Маслообразный неперегоняющийся остаток, представляющий собой диаминокетон (II), нагревался с 20 *мл* воды в течение 20 мин. при температуре 80—90°, а выделяющийся диэтиламин собирался и очищался, как указано выше. Получено 11,0 *г* диэтиламина (выход 80%), после чего реакционная масса насыщалась поташом, экстрагировалась эфиром, эфирный экстракт сушился поташом и перегонялся в вакууме 7 *мм* и нагревании до 100°. При этом в приемнике собралось еще ~16 *г* дистиллата (всего 21,5 *г*). При повторной перегонке получено 19,49 *г* 1,2,3-триметилпиперидона с т. кип. 67—69° (6 *мм*), пикрат которого не дает депрессии с образцом, полученным ранее. Если присоединение метиламина к алкенил-β-диэтиламиноэтилкетону проводить в водной среде, но затем образовавшийся раствор диаминокетона (II) не нагревать, как в указанных выше опытах, а осторожно при охлаждении насытить поташом, экстрагировать эфиром и эфирный экстракт после высушивания поташом подвергать перегонке, то наблюдается аналогичная картина: отгоняется лишь незначительное количество пиперидона. Основная масса пиперидона отгоняется лишь после нагревания неперегоняющегося остатка с водой.

2,3-Диметил-4-пиперидон (IX). Смесь 15,8 *г* (0,087 *мол*) 1-диэтиламино-4-метилгексен-4-она-3 [2], 10 *мл* 25%-ного водного аммиака и 10 *мл* диоксана нагревалась в металлической ампуле при 95—100° в течение 2 час. Реакционная масса затем переносилась в перегонную колбу и при температуре 100° в слабом токе азота отгонялся диэтиламин в течение 45 мин. Основание выделялось обычным образом. Получено 7,17 *г* (65%) 2,3-диметил-4-пиперидона (IX) с т. кип. 63—66,5° (4 *мм*); $n_D^{22,5}$ 1,4710. Основание растворялось в спирте и обрабатывалось эквивалентным количеством спиртового раствора хлористого водорода. Выпавший

хлоргидрат 2,3-диметил-4-пиперидона плавился при 185,5—186° (из смеси спирта с этилацетатом)

Найдено %: C 51,39; H 8,65; N 8,52; Cl 21,56
$C_7H_{14}NOCl$. Вычислено %: C 51,3; H 8,56; N 8,56; Cl 21,7

Пергидрохинолон-4 (X). Смесь 18,7 *г* (0,089 *мол*) β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклогексенилкетона [2], 10,2 *мл* 24%-ного водного аммиака (0,133 *мол*) и 9 *мл* диоксана нагревалась, как в предыдущем опыте. Получено 9,0 *г* (66%) пергидрохинолона-4 (X) с т. кип. 80—83° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5042. Основание растворялось в 15 *мл* этилацетата и обрабатывалось 14 *мл* 4,16 *N* раствора хлористого водорода в диоксане. Полученный таким образом хлоргидрат пергидрохинолона-4 (выход 8,7 *г*) после перекристаллизации из спирта плавился при 220,5—221,5° с разложением (запаянный капилляр)

Найдено %: C 57,2; H 8,56; Cl 18,55
$C_9H_{16}NCl$. Вычислено %: C 57,2; H 8,46; Cl 18,7

Пергидропириндон-4 (XI). Смесь 18 *г* (0,092 *мол*) неочищенного β-диэтиламиноэтил-Δ^1-циклопентенилкетона [2], 10,6 *мл* 13*N* водного раствора аммиака (0,138 *мол*) и 9 *мл* диоксана нагревалась при температуре 100° в течение 1,5 час., как указано выше, и обрабатывалась обычным образом. Получено 5,9 *г* (46%) пергидропириндона-4 (XI) с т. кип. 73—75° (1 *мм*); n_D^{17} 1,50703, хлоргидрат, полученный, как в предыдущем опыте, плавился при 132—133° (из смеси этилацетата и спирта).

Найдено %: C 54,30; H 7,99; N 7,63; Cl 20,03
$C_8H_{14}NOCl$. Вычислено %: C 54,7; H 7,98; N 7,37; Cl 20,2

3-Метил-4-пиперидон (VIII). К 38 *г* жидкого аммиака прибавлено 19,2 *г* 1-диэтиламино-4-метилпентен-4-она-3 [2], и раствор оставлен на двое суток в закрытом сосуде при комнатной температуре. Затем аммиак испарялся и остаток нагревался с 30 *мл* воды при температуре 90—95° в течение 1 часа. При этом отгоняется лишь небольшое количество диэтиламина. Реакционная масса насыщена поташом и экстрагирована эфиром. При разгонке эфирного экстракта получено 1,35 *г* 3-метил-4-пиперидона (VIII) с т. кип. 50—51° (2 *мм*) n_D^{19} 1,4744. Хлоргидрат плавится при 176,5—177° (из спирта)

Найдено %: C 48,18; H 8,05; N 9,65
$C_6H_{12}NOCl$. Вычислено %: C 48,2; H 8,05; N 9,37

Пикрат плавится при 91—92° (из спирта).

N-Бензоилпергидрохинолон-4. Смесь 3,97 *г* хлоргидрата пергидрохинолона-4, 3 *мл* хлористого бензоила и 10 *мл* дихлорэтана кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (20 час.). Затем растворитель удалялся в вакууме, а остаток кристаллизовался из смеси бензола и изооктана. Получено 5,15 *г* N-бензоилпергидрохинолона-4 с т. пл. 105—106°.

Найдено %: C 74,96; H 7,43; N 5,64
$C_{16}H_{19}NO_2$. Вычислено %: C 74,7; H 7,38; N 5,45

N-Бензоил-2,3-диметил-4-пиперидон. Смесь 1 *г* хлоргидрата 2,3-диметил-4-пиперидона, 0,79 *мл* хлористого бензоила и 2,5 *мл* дихлорэтана кипятилась до прекращения выделения хлористого водорода (9 час.). Реакционная масса обрабатывалась, как в предыдущем опыте, однако при этом получено лишь незначительное количество кристаллического изомера N-бензоил-2,3-диметил-4-пиперидона с т. пл. 72—73° (из изооктана).

Найдено %: C 78,14; H 7,42; N 5,94
$C_{14}H_{17}NO_2$. Вычислено %: C 72,80; H 7,37; N 6,07

ВЫВОДЫ

Разработан новый простой метод синтеза 4-пиперидонов действием аммиака или первичных аминов на алкенил-β-диэтиламиноэтилкетоны, легко получаемые на основе винилацетиленовых углеводородов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 465.
2. И. Н. Назаров, Э. А. Мистрюков, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 460.
3. C. Mannich, Schutz, Arch. Pharm. 265, 684 (1927).
4. D. R. Howton, J. Org. Chem. 10, 277 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

М. С. КОНДАКОВА и Я. Л. ГОЛЬДФАРБ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗ 2,5-ДИМЕТИЛТИОФЕНА

В сернистых соединениях, образующихся в процессе термического разложения кашпирских сланцев, содержатся сравнительно значительные количества 2,5-диметилтиофена [1]. В связи с этим было целесообразно изучить пути получения из него простых бифункциональных производных, которые могли бы представить интерес для дальнейших синтезов в области высокополимерных соединений или физиологически-активных веществ. Для осуществления синтеза бифункциональных производных из 2,5-диметилтиофена исходным соединением нам служил 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофен (I), некоторые превращения которого были нами описаны в предыдущем сообщении [2].

Действием ацетата натрия в условиях, аналогичных для подобного превращения 2,5-бис-(хлорметил)тиофена [3] из указанного производного (I), был получен с 80%-ным выходом 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-диметилтиофен (II) и из него при помощи спиртового раствора алкоголята натрия соответствующий гликоль 3,4-бис-(оксиметил)-2,5-диметилтиофен (III). Способность соединения (I) обменивать свои атомы хлора при действии нуклеофильных агентов проявляется также и в его реакциях со спиртом и цианистым калием. При нагревании с последним в водном ацетоне (I) дает соответствующий динитрил-3,4-бис-(цианометил)-2,5-диметилтиофен (IV), но достигнутый в этом случае выход не превышал 33%. По-видимому, в присутствии воды параллельно с замещением атомов хлора на нитрильную группу протекает гидролиз бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена, вследствие чего и снижается выход нитрила. Нам не удалось улучшить выход (IV) путем замены водного ацетона водным диоксаном и повышением температуры — большая часть продукта при этом осмоляется.

Можно было бы по аналогии с условиями получения нитрила из бензилхлорида использовать в качестве среды водный спирт, однако в таких условиях наряду с нитрилом мог бы получаться также простой эфир.

Схема 1

Последний —3,4-бис-(этоксиметил)-2,5-диметилтиофен (V)— действительно получается при нагревании на водяной бане (I) с водным этанолом. Подобного рода явление наблюдали ранее в случае реакции с 2-тенилхлоридом Кэрнс и Мак-Кьюсик [4]. Путем щелочного гидролиза динитрила (IV) в условиях, описанных Фордом и др. [5] для нитрила 2-тиофенуксусной кислоты, была получена с небольшим выходом кислота — 3,4-бис-(карбоксиметил)-2,5-диметилтиофен (VI) (схема 1).

В то время, как указанные превращения привели нас непосредственно к ожидаемым производным и в дальнейшем задача может заключаться в изыскании условий увеличения выходов этих соединений, в опытах получения из (I) диамина мы столкнулись с рядом осложнений. Выбрав для этой цели весьма удобный метод Делепина [6, 7] — гидролиз в кислой среде соли (I) с гексамином («гексаминиевой соли»), мы получили вместо симметричного несимметричный амин, по составу отвечающий (VII). Полученное основание при действии *p*-толуолсульфохлорида образует дисульфонильное производное, которое метилируется в щелочной среде и, следовательно, содержит активный водород. Эти свойства согласуются с указанным строением диамина (VII), содержащего три замещаемых водорода, в пользу чего говорит также состав продукта исчерпывающего метилирования этого диамина (VIII). Поскольку мы исходили из симметричного дигалоидопроизводного (I), представлялось вполне вероятным, что образованию несимметричного амина (VII) предшествует промежуточное соединение, из которого последний и получается. Это соединение с т. пл. 132° нам удалось выделить путем обработки упомянутой гексаминиевой соли водяным паром. Обычно в таких условиях из подобных солей образуются альдегиды; в рассматриваемом случае это не произошло, по-видимому, вследствие наличия ортоэффекта [8]. Судя по составу и характеру исходных продуктов, указанному соединению с т. пл. 132° можно приписать строение (IXа) или (IXб). Данные исследования его не позволяют произвести окончательного выбора между этими двумя формулами, однако можно полагать, что более вероятной является формула (IXа).

При нагревании с разбавленной соляной кислотой вещество с т. пл. 132° претерпевает глубокое изменение, образуя описанное выше основание (VII), которое можно получить непосредственно из гексаминиевой соли (I). В щелочной среде гидролиз удается задержать на стадии элиминирования формильной группы; при этом можно выделить некоторое количество основания (XV) состава $C_{10}H_{16}N_2S$, которое при действии метилформиата в условиях, описанных Траубе [9], вновь дает формильное производное (IXа) или (IXб). Последнее удается выделить также из смеси, образующейся при нагревании диамина (VII) со смесью формалина и муравьиной кислоты. С избытком йодистого метила соединение состава (IX) (а или б) дает монойодметилат. Все эти свойства достаточно хорошо согласуются как с формулой (IXа), так и с формулой (IXб). Однако данные исследования йодметилата, образуемого этим основанием, получают простое объяснение лишь в том случае, если принять для него строение (Xа), а не (Xб). Уже тот факт, что эта соль может быть перекристаллизована из воды или спирта, говорит против формулы (Xб). Как было показано Деккером и Беккером [10] и позднее Греймором [7], галоидалкилаты азометинов очень легко, часто на холоду, распадаются под воздействием воды или спирта с образованием вторичных аминов и, в случае метиленаминов, формальдегида.

Между тем превращение, происходящее даже под воздействием раствора щелочи на указанный йодметилат, не связано с изменением числа атомов углерода в молекуле; образующееся соединение перегоняется в вакууме и вскоре самопроизвольно полимеризуется. Данные определения молекулярного веса не позволяют решить, представляет ли оно собой тример или димер метиленамина [см. (XI)]. В связи с этим следует отме-

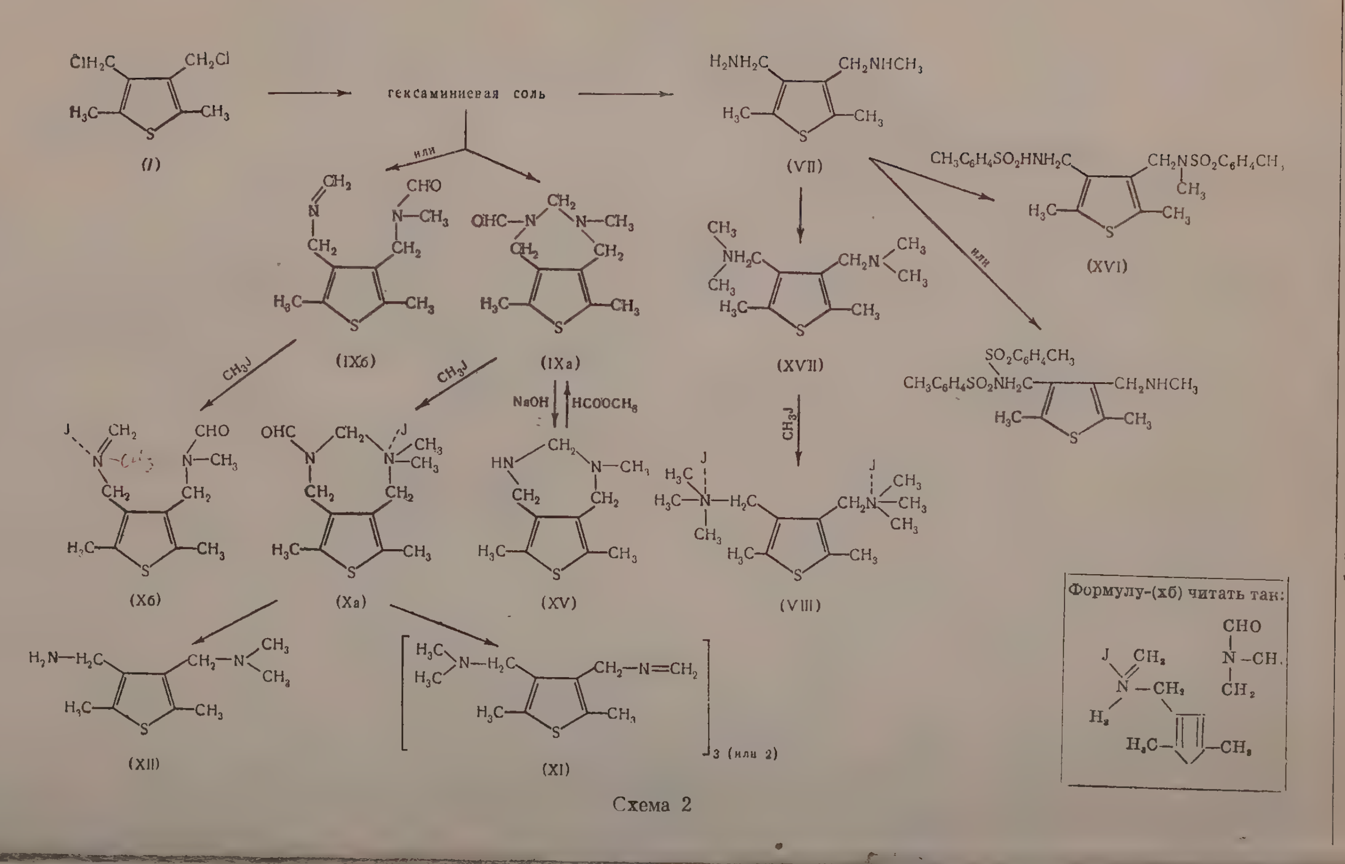

гексаминиевая соль
или
(I)
(VII)
(XVI)
(IXб)
(IXа)
(XVII)
CH₃J
NaOH
HCOOCH₃
(Xб)
(Xа)
(XV)
(VIII)
(XII)
(XI)
3 (или 2)
Формулу (Xб) читать так:

Схема 2

тить, что подобного типа метиленамины, например метиленбензиламин, существуют в виде тримера [11]. В кислой среде соединение (XI) гидролизуется до диамина, строение которого выражается формулой (XII), если принять, что формильное производное и йодметилат имеют строение соответственно (IXa) и (Xa). Характер взаимоотношений, существующий между охарактеризованными соединениями, представлен схемой 2.

Обращаясь к вопросу о механизме образования (IXa), следует раньше всего отметить, что трудно указать, в какой последовательности происходят здесь превращения. Одна из возможностей состоит в том, что образующийся вначале симметричный азометин (XIII) [12] или соответствующее диоксиметильное производное в результате внутримолекулярной реакции дает формильное производное (XIV). Такое превращение, которое, подобно реакции Канницаро, представляет собой окислительно-восстановительный процесс, имеет место, согласно воззрениям, высказанным еще Деккером и Беккером, при метилировании аммиака по Плехлю [13].

$H_2C{=}N{-}CH_2$, $CH_2{-}N{=}CH_2$, H_3C, CH_3, S
(XIII)
→
OHCHN—H_2C, CH_2NHCH_3, H_3C, CH_3, S
(XIV)
→
$\xrightarrow{CH_2O}$
OHC—N, CH_2, N—CH_3, CH_2, CH_2, H_3C, CH_3, S
(IXa)

Следующая стадия процесса состоит в конденсации формальдегида, образующегося при гидролизе гексаминиевой соли, с 3-формиламинометил- 4-метиламинометил-2, 5-диметилтиофеном (XIV). Такие конденсации с участием амидов кислот, как было показано Эйнгорном [14], идут в очень мягких условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3, 4-бис-(Ацетоксиметил)-2,5-диметилтиофен (II)

Смесь 10,6 *г* безводного уксуснокислого натрия, 42 *мл* ледяной уксусной кислоты и 12,6 *г* 3, 4-бис-(хлорметил)-2,5 диметилтиофена нагревалась 6 час. на водяной бане при 60°, после чего оставлена при комнатной температуре до следующего дня. Выделившийся осадок неорганических солей отфильтрован, промыт уксусной кислотой. От фильтрата в вакууме отогнана уксусная кислота. К остатку, который получен в виде масла, добавлена вода; масло при этом закристаллизовалось. Кристаллы отфильтрованы, промыты водой. Получено 12,5 *г* (выход неочищенного продукта 81%) кристаллического вещества, которое после повторных кристаллизаций из спирта плавилось при 57—58°

Найдено %:	C 56,32; 56,47;	H 6,36; 6,23;	S 12,64; 12,86
$C_{12}H_{16}O_4S$. Вычислено %:	C 56,25	H 6,25	S 12,50

3,4-бис-(Оксиметил)-2,5-диметилтиофен (III)

К раствору 0,2 *г* металлического натрия в 60 *мл* абсолютного спирта добавлены 8,7 *г* 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-диметилтиофена; смесь выдерживалась при комнатной температуре в течение 60 час. Раствор упа-

рен до небольшого объема, добавлено 5 *г* хлористого аммония, после чего неорганические соли отфильтрованы и промыты абсолютным спиртом. От фильтрата отогнан спирт. В остатке 6,5 *г* твердого вещества с т. пл. 62—70°. После повторных кристаллизаций из гептана вещество расплавилось при 76—77°

	Найдено %:	C 55,93; 55,84;	H 6,97; 6,88;	S 18,50; 18,58
$C_8H_{12}O_2S$.	Вычислено %:	C 55,81;	H 6,97;	S 18,60

3,4-бис-(Цианометил)-2,5-диметилтиофен (IV)

Смесь 3,3 *г* цианистого калия, 4,5 *мл* ацетона, 4,5 *мл* воды и 5 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена нагревалась при 80—90° на водяной бане в течение 4 час. По охлаждении смесь разбавлена водой и проэкстрагирована бензолом; бензол отогнан в вакууме. Остаток перенесен на воронку и промыт эфиром. Получено 1,5 *г* кристаллического вещества с т. пл. 123—125° (выход 33% от теорет.) После перекристаллизации из гептана полученный 3,4-бис-(цианометил)-2,5-диметилтиофен имел т. пл. 125—125,5°

	Найдено %:	C 63,27; 63,31;	H 5,21; 5,21;	S 16,86; 16,98;	N 14,75
$C_{10}H_{10}N_2S$.	Вычислено %:	C 63,15;	H 5,26;	S 16,84;	N 14,74

3,4-бис-(Этоксиметил)-2,5-диметилтиофен (V)

4 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена растворены в 100 *мл* этилового спирта. К раствору добавлено 100 *мл* воды и смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 час. Затем спирт и часть воды отогнаны в вакууме. Выделившееся масло извлечено бензолом. Бензольный раствор просушен над безводным $MgSO_4$, бензол отогнан, остаток перегнан в вакууме. Получено 2,5 *г* вещества с т. кип. 155—161° (20 *мм*)

	Найдено %:	C 62,95; 62,98;	H 8,68; 8,81:	S 14,33
$C_{12}H_{20}O_2S$.	Вычислено %:	C 63,15;	H 8,76;	S 14,03

3,4-бис-(Карбоксиметил)-2,5-диметилтиофен (VI)

Смесь 1,3 *г* 3,4-бис-(цианометил)-2,5-диметилтиофена, 1,5 *г* KOH, 7,5 *мл* воды и 7,5 *мл* спирта нагревалась на водяной бане в течение 12 час. Спирт отогнан в вакууме; к остатку добавлена вода и соляная кислота. Нерастворившееся вещество отфильтровано, промыто эфиром и перекристаллизовано из водного спирта. Получено 0,5 *г* кислоты, трудно растворимой в эфире и бензоле, т. пл. 182—183°

	Найдено %:	C 53,07; 53,05;	H 5,35; 5,36
$C_{10}H_{12}O_4S$.	Вычислено %:	C 52,63;	H 5,26

3-Аминометил-4-метиламинометил-2,5-диметилтиофен (VII)

18 *г* четвертичной соли, полученной из 7,5 *г* 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена и 11 *г* гексамина, смешаны с 75 *мл* этилового спирта и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 4 час. Сначала соль перешла в раствор, а затем выделился кристаллический осадок *A*. Последний отфильтрован, от фильтрата отогнан спирт. Остаток, соединенный с (*A*), растворен в воде при нагревании на водяной бане. К охлажденному раствору добавлен 40%-ный раствор KOH. Выделившееся масло извлечено эфиром, эфирный раствор просушен над $MgSO_4$; эфир отогнан; в остатке масло. При перегонке его в вакууме при 20*мм* получено 2,8 *г* бесцветного вещества с т. кип. 158—164°. В другом опыте из 85 *г* четвертичной соли полу-

чено 16,1 *г* основания с т. кип. 127° (8 *мм*) (выход 50% от теорет.)

Найдено %: C 58,22; 58,23; H 8,71; 8,76; S 17,45; 17,70; N 15,36
$C_9H_{16}N_2S$. Вычислено %: C 58,69; H 8,70; S 17,39; N 15,21

Х л о р г и д р а т основания получен действием спиртового раствора HCl. После повторной кристаллизации из спирта хлоргидрат расплавился при 265—268° (с разложением)

Найдено %: N 11,00; 10,70
$C_9H_{16}N_2S \cdot 2HCl$. Вычислено %: N 10,89

П и к р а т получен смешением спиртовых растворов основания и пикриновой кислоты. После перекристаллизации из спирта т. пл. пикрата 182—183° (с разложением)

Найдено %: C 39,48; 39,23; H 3,72; 3,75; S 4,88; 4,84; N 17,27; 17,23
$C_9H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Вычислено %: C 39,25; H 3,42; S 4,98; N 17,44

Ди-*p*-толуолсульфонильное производное (XVI). К смеси 2,7 *г* основания (VII) в 10 *мл* эфира и 3 *г* NaOH в 37 *мл* воды при взбалтывании и охлаждении ледяной водой вводился небольшими порциями раствор 5,7 *г* *p*-толуолсульфохлорида в 30 *мл* эфира. Затем смесь взбалтывалась в течение 10 час. Продукт реакции отфильтрован (6,6 *г*) и перекристаллизован из спирта. Получено 5 *г* соединения (XVI) с т. пл. 142—145°; найдено *M* 478; вычислено *M* 492

Найдено %: C 56,08; 56,20; H 5,83; 5,80; S 19,54; N 6,13; 6,23
$C_{23}H_{28}N_2O_4S_3$. Вычислено %: C 56,09; H 5,69; S 19,51; N 5,69

1 *г* сульфонильного производного с т. пл. 142—145° смешан с раствором 0,1 *г* натрия в 30 *мл* спирта, и к смеси добавлено 3 *г* йодистого метила. Смесь нагревалась на водяной бане (60—65°) в течение 25 мин.; вещество при этом перешло в раствор; затем в раствор пропускался ток CO_2 до насыщения. Выделившийся осадок отфильтрован, промыт спиртом. Получено 0,8 *г* продукта метилирования с т. пл. 153—154°. После перекристаллизации его из спирта т. пл. 153—154,5°

Найдено %: C 56,72; 56,79; H 6,01; 6,01; S 18,97; 19,00; N 5,62; 5,56
$C_{24}H_{30}N_2O_4S_3$. Вычислено %: C 56,91; H 5,93; S 18,97; N 5,53

2-Формил-4,6,8-триметил-(3,4-*d*-тиофено)-1,2,4,5,9,10-гексагидро-2,4-диазепин (IXa)

20 *г* четвертичной соли, приготовленной из 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена и гексамина, растворены в 50 *мл* горячей воды и подвергнуты обработке паром. В дистиллат перешло лишь незначительное количество маслообразного вещества. К охлажденному остатку в перегонной колбе добавлена соляная кислота и смесь проэкстрагирована эфиром. Этот экстракт содержал следы вещества и далее не исследовался. К водному слою после отделения эфирного добавлен 40%-ный раствор щелочи. Выделившееся при этом масло извлечено эфиром. От полученного раствора отогнан растворитель, остаток (1,3 *г*) перекристаллизован из гептана. Полученное соединение (IXa) после повторной кристаллизации из гептана плавилось при 132—132,5°

Найдено %: C 59,31; 59,11; H 7,32; 7,26; S 14,21; 14,34; N 12,26; 12,28
$C_{11}H_{16}N_2OS$. Вычислено %: C 58,93; H 7,14; S 14,28; N 12,50

Нерастворившаяся в эфире часть продукта обработана горячим бензолом; от бензольного раствора отогнан растворитель; в остатке 2,5 *г* кристал-

лического вещества. После перекристаллизации из гептана веществ расплавилось при 132—132,5° и оказалось идентичным с выделенным и эфирного экстракта; найдено *М* 219, 226; вычислено *М* 224. Основани (IXа) не содержит активного водорода.

В другом опыте из 59,7 *г* гексаминиевой соли получено 17 *г* 2-формил 4, 6, 8-триметил-[3,4-*d*-тиофено]-1,2,4,5,9,10-гексагидро-2,4-диазепина который после перекристаллизации из ацетона плавился при 132—132,5°

Гидролиз 2-формил-4,6,8-триметил-(3,4-*d*-тиофено)-1,2,4,5,9,10-гексагид ро-2,4-диазепина

А. Раствор 6,7 *г* основания с т. пл. 132° в 50 *мл* разбавленной (1 : 1 соляной кислоты нагревался до кипения в течение 3,5 час., затем раство выпарен в вакууме досуха. Остаток растворен в воде, к раствору добав лен 40%-ный KOH. Выделившееся темное масло проэкстрагирован эфиром. После сушки над поташом эфир отогнан, остаток перегнан вакууме. Получено 4,5 *г* основания (VII) в виде бесцветного подвижног масла с т. кип. 138—141° (10 *мм*), поглощающего на воздухе углекислоту Из основания приготовлен хлоргидрат. Температура плавления послед него после повторной кристаллизации из спирта 263—264° (с разложе нием). Смешанная проба его с хлоргидратом 3-аминометил-4-метилами нометил-2,5-диметилтиофена расплавилась без депресии

	Найдено %:	C 41,95; 42,12;	H 7,04; 7,17;	N 11,01; 10,84
$C_9H_{16}N_2S \cdot 2HCl$.	Вычислено %:	C 42,02;	H 7,00;	N 10,89

Б. Смесь 5,5 *г* основания (IXа), 80 *мл* этилового спирта и раствор 2 *г* NaOH в 10 *мл* воды нагревалась на водяной бане в течение 18 час Спирт отогнан в вакууме, к остатку добавлена вода и 40%-ный раство едкого натра; выделилось масло, которое путем взбалтывания с бензолом было переведено в раствор. Щелочной водный раствор подкислен серно кислотой (до кислой реакции на конго) и подвергнут перегонке с паром Дистиллат оттитрован 0,1 *N* NaOH. Данные титрования соответствовали содержанию в дистиллате 0,875 *г* муравьиной кислоты, что составляе 77% от вычисленного количества, если считать, что в вышеуказанны условиях образуется 1 *мол* муравьиной кислоты. Из бензольного экст ракта после отгонки растворителя получено 4,5 *г* вещества, при перегонк которого выделены следующие фракции при 5 *мм*:

Фр. I, т. кип. 125—128°; 2,2 *г*
Фр. II, т. кип. 128—138°; 0,6 *г*
Фр. III, т. кип. 138—158°; 0,4 *г*
Остаток в колбе 1,2 *г*

Вещество фракции I проанализировано:

	Найдено %:	C 60,94; 61,09;	H 8,21; 8,25
$C_{10}H_{16}N_2S$.	Вычислено %:	C 61,23;	H 8,16

Таким образом, по составу это вещество соответствует соединени строения (XV). Пикрат его получен смешением спиртовых растворо основания и пикриновой кислоты. После перекристаллизации из спирт с добавлением эфира температура плавления пикрата 183° (с разложением

	Найдено %:	N 17,26; 17,10
$C_{10}H_{16}N_2S \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.	Вычислено %:	N 17,12

Действие метилформиата на основание (XV)

К раствору 1,07 *г* основания в 3 *мл* метилового спирта прибавлен 0,7 *г* метилформиата, и смесь оставлена на ночь при комнатной темпе-

ратуре. Затем смесь была нагрета на водяной бане в течение 2 час., после чего отогнан спирт. Остаток перекристаллизован из гептана. Получено 0,4 *г* вещества с т. пл. 129—131°. Смешанная проба его с основанием с т. пл. 132° расплавилась без депрессии

Найдено %: C 58,80; 58,92; H 7,25; 7,16; N 12,12; 12,30
$C_{11}H_{16}N_2OS$. Вычислено %; C 58,93; H 7,14; N 12,50

Йодметилат (т. пл. 216—219°), полученный из этого основания, оказался идентичным с йодметилатом основания (IXa).

Йодметилат (Xa) из основания (IXa)

а) Смесь 4,5 *г* основания с т. пл. 132°, 20 *мл* абсолютного спирта и 15 *г* йодистого метила нагревалась на водяной бане в течение 2 час., после чего оставлена при комнатной температуре на 3 дня. Выделившийся осадок отфильтрован; вес его 7,3 *г*. После перекристаллизации из воды и спирта йодметилат расплавился при 216—218°

Найдено %: C 39,10; 39,32; H 5,43; 5,42; N 7,66
$C_{11}H_{16}N_2OS \cdot CH_3J$. Вычислено %: C 39,34; H 5,19; N 7,65

б) К раствору 1 *г* основания в 10 *мл* бензола прибавлено 5 *г* йодистого метила и смесь нагревалась на водяной бане в течение 2 час. Выделившийся осадок отфильтрован. Температура плавления вещества 216—218°; оно не дает депрессии при плавлении смешанной пробы его с йодметилатом, выделенным при проведении опыта в спиртовой среде (см. выше).

Гидролиз йодметилата (Xa)

а) Образование 3-аминометил-4-диметиламинометил-2,5-диметилтиофена (XII). Раствор 3,6 *г* йодметилата с т. пл. 216—218° в 25 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты нагревался до кипения в течение 2 час. По охлаждении раствор взбалтывался с эфиром. Эфирный слой отделен и к водному раствору добавлен 40%-ный раствор KOH. Выделившееся масло проэкстрагировано, эфирный экстракт просушен над поташом. После отгонки эфира остаток (1,7 *г*) перегнан в вакууме при 6 *мм*. Основание (3-аминометил-4-диметиламинометил-2,5-диметилтиофен) — бесцветное масло; на воздухе поглощает углекислоту

Найдено %: C 60,97; 60,37; H 9,26; 9,43
$C_{10}H_{18}N_2S$. Вычислено %; C 60,60; H 9,09

Хлоргидрат основания (XII) (т. пл. 256—259°) не дает депрессии при плавлении в смеси с хлоргидратом, выделенным при гидролизе йодметилата (Xa) в щелочной среде (см. ниже).

б) Образование 3-диметиламинометил-4-метиленаминометил-2,5-диметилтиофена (XI). 5 *г* йодметилата (Xa) растворены в горячей воде и к охлажденному раствору добавлен 8%-ный раствор NaOH до щелочной реакции. Выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный раствор отделен, просушен над поташом и эфир отогнан. В остатке густое масло (3,3 *г*), которое при хранении закристаллизовалось. Температура плавления перекристаллизованного из спирта вещества 123—124°

Найдено %: C 62,46; 62,54; H 8,54; 8,56; S 15,41; 15,43
$C_{11}H_{18}N_2S$. Вычислено %: C 62,90; H 8,57; S 15,23

При действии соляной кислоты на вещество с т. пл. 124° получен хлоргидрат с т. пл. 256—258° (с разложением)

Найдено %: C 44,56; H 7,43
$C_{10}H_{18}N_2S \cdot 2HCl$. Вычислено %: C 44,28; H 7,38

Действие формальдегида и муравьиной кислоты на 3-аминометил-4-метиламинометил-2-5-диметилтиофен

Смесь 4, 5 *г* 3-аминометил-4-метиламинометил-2,5-диметилтиофена, 0,6 *г* пасты, полученной путем выпаривания 37%-ного формалина, и 2,3 *г* муравьиной кислоты (96%) нагревалась на водяной бане в течение 2 час. Наблюдалось выделение CO_2. По охлаждении к смеси добавлена вода, 40%-ный раствор NaOH и проэкстрагировано бензолом. Бензольный раствор промыт водой, бензол отогнан в вакууме. При перегонке остатка в вакууме (4 *мм*) выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 110—145°; 1,3 *г*, жидкое вещество
Фр. II, т. кип. 145—163°; 0,9 *г*, твердое вещество
Фр. III, т. кип. 165—175°; 0,8 *г*, твердое вещество

Фракция II перекристаллизована из гептана; т. пл. 132—132,5°

	Найдено %:	C 58,86; 59,23;	H 7,39; 7,18;	S 14,23; 14,08;	N 12,22
$C_{11}H_{16}N_2OS$.	Вычислено %:	C 58,93;	H 7,14;	S 14,28;	N 12,50

Смешанная проба этого основания с основанием (IXa) (см. выше) расплавилась без депрессии.

3,4-бис-(Диметиламинометил)-2,5-диметилтиофен (XVII)

К 15,4 *г* метилового эфира бензолсульфокислоты при размешивании мешалкой добавлено 5,5 *г* 3-метиламинометил-4-аминометил-2,5-диметилтиофена. При смешивании наблюдалось сильное разогревание и потемнение смеси. Колба снаружи охлаждалась водой. После того, как саморазогревание смеси прекратилось, она нагревалась на масляной бане 1 час 10 мин. при температуре 155—165°. По охлаждении смесь растворена в воде, и к раствору добавлен 40%-ный KOH. Выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. Эфирный экстракт просушен над поташом и эфир отогнан. К остатку добавлена разбавленная (1 : 1) соляная кислота и смесь выпарена в вакууме досуха. Сухой остаток растворен в горячем метиловом спирте. По охлаждении к спиртовому раствору добавлен эфир до помутнения. Выделившийся кристаллический осадок отфильтрован. Получено 3,4 *г* бесцветных кристаллов, которые после повторной кристаллизации из метилового спирта расплавились при 255—256° (с разложением)

	Найдено %:	C 45,34; 45,41;	H 8,03; 7,78
$C_{12}H_{22}N_2S\ 2HCl \cdot H_2O$.	Вычислено %:	C 45,42;	H 8,20

3 *г* хлоргидрата с т. пл. 255—256° растворены в воде и к раствору добавлен 40%-ный раствор KOH. Выделившееся масло проэкстрагировано эфиром. После сушки эфирного раствора над поташом эфир отогнан, и остаток перегнан в вакууме: при 8 *мм* основание (1,5 *г*) кипело при 110° — оно вскоре закристаллизовалось; т. пл. 29,5—30,5°

	Найдено %:	C 63,61; 63,46;	H 9,67; 9,74;	S 14,13; 13,97
$C_{12}H_{22}N_2S$.	Вычислено %:	C 63,72;	H 9,73;	S 14,16

Дийодметилат 3,4-бис-(диметиламинометил)-2,5-диметилтиофена (VIII)

К раствору 1,5 *г* основания с т. пл. 29,5—30,5° в 50 *мл* метилового спирта добавлены 4,4 *г* йодистого метила, и смесь нагревалась на водяной бане 4 часа. Выделившийся осадок йодметилата отфильтрован. Получено 2,7 *г* кристаллов, которые не расплавились при нагревании до 360°

	Найдено %:	C 32,92; 32,94;	H 5,68; 5,74
$C_{14}H_{28}J_2NS$.	Вычислено %:	C 32,94;	H 5,49

ВЫВОДЫ

1. Действием соответствующих реагентов из 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофена получены: 3,4-бис-(ацетоксиметил)-2,5-диметилтиофен (II), 3,4-бис-(оксиметил)-2,5-диметилтиофен (III), 3,4-бис(цианометил)-2,5-диметилтиофен (IV), 3,4-бис-(этоксиметил)-2,5-диметилтиофен (V), 3,4-бис-(карбоксиметил)-2,5-диметилтиофен (VI).

2. При гидролизе гексаминиевой соли, образованной 3,4-бис-(хлорметил)-2,5-диметилтиофеном и гексаметилентетрамином, получается не симметричный диамин, а 3-аминометил-4-метиламинометил-2,5-диметилтиофен.

3. Промежуточным продуктом в процессе образования диамина является соединение состава $C_{11}H_{16}N_2OS$, строение которого, по-видимому, соответствует формуле

CH_2
OHC—N   N—CH_3
CH_2 CH_2
CH_3—   —CH_3
S

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.XII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Л. Гольдфарб, Г. И. Горушкина и Б. П. Федоров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 340.
2. Я. Л. Гольдфарб и М. С. Кондакова, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1208.
3. I. M. Griffing, L. F. Salisbury, J. Am. Chem. Soc. 70, 3416 (1948).
4. T. L. Cairns, B. C. McKusick, J. Org, Chem. 15, 790 (1950).
5. J. H. Ford, G. C. Prescott, D. R. Colingsworth, J. Am. Chem. Soc. 72, 2109 (1950).
6. M. Delépine, C. r. 120, 501(1895); Bull. (3) 13, 358 (1895); A. Galat, G. Elion, J. Am. Chem. Soc. 61, 3585 (1939).
7. J. Graymore, J. Chem. Soc. 1947, 1116.
8. S. J. Angyal, P. I. Morris, R. C. Rassack, J. A. Waterer, J. Chem. Soc. 1949, 2704.
9. W. Traube, Ber. 43, 3586 (1910).
10. H. Decker, P. Becker, Ann. 395, 364 (1913).
11. S. J. Angyal, D. R. Penman, G. P. Warwick, J. Chem. Soc. 1953, 1742.
12. S. J. Angyal, R. C. Rassack, J. Chem. Soc. 1949, 2700.
13. H. Decker, P. Becker, Ann. 395, 360 (1913).
14. R. O. Cinneide. Nature 175, 47 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и А. П. СУПРУН

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 5. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ТЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОЛА И ХЛОРБЕНЗОЛА С 1,2-ДИХЛОРЭТАНОМ

В предыдущем сообщении были приведены результаты изучения влияния температуры реакции на течение процесса совместной поликонденсации бензола и хлорбензола с дихлорэтаном [1]. Продолжая это исследование, мы попытались выяснить влияние концентрации катализатора на течение процесса совместной поликонденсации. Методика проведения опытов была такая же, как и раньше [1]; молярное соотношение «бензол: хлорбензол» было равно 1 : 1, молярное соотношение «сумма ароматических углеводородов: дихлорэтан» составляло 1,5 : 1; температура реакции поддерживалась равной 65 ± 0,02°. Концентрацию хлористого алюминия изменяли от 1,5 до 12 мол.% от суммы ароматических углеводородов. Полученные результаты приведены в табл. 1—4 и на фиг. 1 и 2.

Из табл. 1—4 и фиг. 1 видно, что с увеличением концентрации катализатора скорость процесса поликонденсации дихлорэтана со смесью бензола и хлорбензола возрастает; это наблюдалось также и при других реакциях поликонденсации [2, 3]. При концентрации хлористого алюминия, равной 1,5 мол.%, скорость поликонденсации незначительна, и выход сополимера через 90 мин. от начала реакции составляет всего 2,0%. Повышение концентрации катализатора до 3 мол. % приводит к тому, что выход сополимера возрастает и через 90 мин. достигает уже 22,6%; дальнейшее повышение концентрации катализатора до 6 и 12 мол.% влечет за собой увеличение выхода сополимера за тот же промежуток времени до 49,0 и 74,3% от теоретического, соответственно.

Следует отметить, что повышение концентрации хлористого алюминия не только увеличивает скорость образования сополимера, но, по-види-

Таблица 1

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии 1,5 мол. % $AlCl_3$

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	Следы	—	—	—		
60	Следы	—	—	—		
90	2,0	1,97	16,0	106,1	Не определены из-за малого количества сополимера	
150	4,5	2,27	14,7	106,3		
180	6,5	2,00	15,7	106,1		
210	8,5	2,71	11,2	106,9		

Таблица 2

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии 3,0 мол. % $AlCl_3$

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	10,4	2,06	15,2	106,1	1950	18,4
60	18,8	2,21	14,1	106,3	2200	20,7
90	22,6	2,31	13,4	106,5	2380	22,3
120	27,9	2,66	11,5	106,8	2440	22,8
150	33,9	3,12	9,6	107,2	2550	23,8
180	38,7	3,43	8,6	107,6	2630	24,4
210	44,4	3,49	8,4	107,7	2840	26,6

Таблица 3

Совместная поликондесация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии 6,0 мол. % $AlCl_3$

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	23,0	2,60	11,7	106,7	1970	18,5
60	39,1	3,83	7,6	108,0	2490	23,1
90	49,0	4,76	5,9	109,1	2650	24,3
120	60,3	4,86	5,7	109,2	2880	26,4
150	68,7	5,03	5,4	109,4	3040	27,8
180	76,8	5,32	5,1	109,7	3620	33,0
210	84,4	5,89	4,5	110,3	4010	36,4

Таблица 4

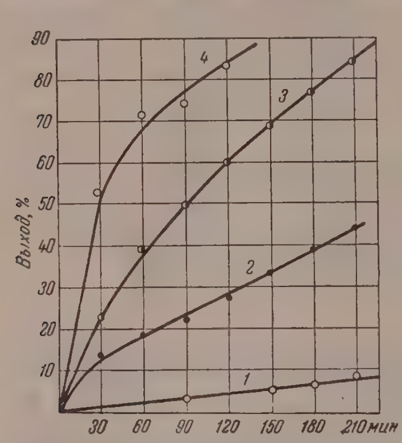
Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии 12 мол. % $AlCl_3$

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	52,5	4,50	6,2	108,7	2160	19,9
60	71,5	5,84	4,5	110,3	2750	24,9
90	74,3	7,70	3,1	112,4	4560	40,6
120	83,9	7,14	3,4	111,7	6670	59,7

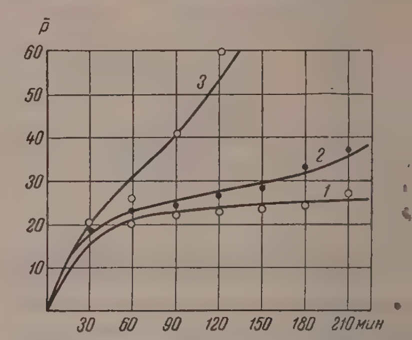
мому, способствует также и увеличению степени разветвленности образующегося сополимера. Только повышением степени разветленности сополимера с увеличением концентрации катализатора можно объяснить образование трехмерного продукта через 120 мин. при концентрации хлористого алюминия, равной 12 мол.%. В то же время при более низких концентрациях катализатора образования сетчатой структуры не наблюдается и при большей продолжительности реакции.

Повышение концентрации хлористого алюминия приводит также к увеличению коэффициента полимеризации образующегося сополимера (фиг. 2). На фиг. 3 представлено изменение коэффициента полимериза-

ции продукта поликонденсации в зависимости от выхода. Из фиг. 3 видно, что до выхода, равного ~ 65%, коэффициент полимеризации изменяется мало и, по-видимому, молекулы сополимера в предшествующий этому выходу период образуются главным образом за счет взаимодействия растущих молекул сополимера с молекулами исходных веществ. Однако, как только выход сополимера начинает превышать 65—70%,

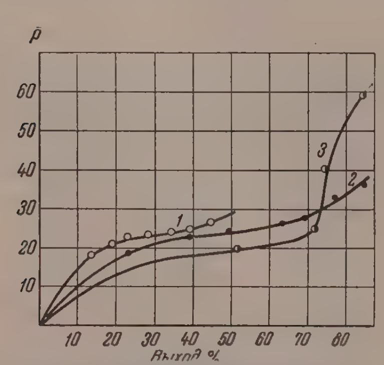


Фиг. 1. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции: *1* — 1,5 мол. %; *2* — 3 мол. %; *3* — 6 мол. %; *4* — 12 мол. % $AlCl_3$

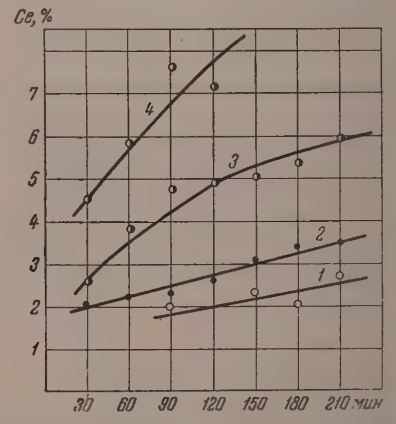


Фиг. 2. Изменение коэффициента полимеризации сополимера в зависимости от продолжительности реакции: *1* — 3 мол. %; *2* — 6 мол. %; *3* — 12 мол. % $AlCl_3$

коэффициент полимеризации резко возрастает. Это можно объяснить, как уже указывалось ранее [1], тем, что молекулы сополимера участвуют в реакции поликонденсации в качестве ароматического компонента. Естественно, что участвовать в росте цепи сополимера молекулы сополимера могут только в том случае, когда их концентрация будет достаточно



Фиг. 3. Изменение коэффициента полимеризации сополимера в зависимости от выхода: *1* — 3 мол. %; *2* — 6 мол. %; *3* — 12 мол. % $AlCl_3$

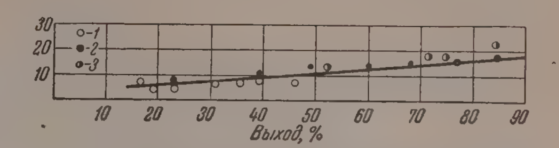


Фиг. 4. Изменение содержания хлора в сополимере в зависимости от продолжительности реакции: *1* — 1,5 мол. %; *2* — 3 мол. %; *3* — 6 мол. %; *4* — 12 мол. % $AlCl_3$

велика и сравнима с концентрацией низкомолекулярных ароматических углеводородов, которая в ходе реакции понижается.

Как видно из табл. 1—4 и фиг. 4, содержание хлора в сополимере возрастает с увеличением продолжительности реакции; чем выше кон-

центрация хлористого алюминия, тем больше содержание хлора в образующемся сополимере. Это обстоятельство может послужить основанием для предположения, что относительная активность хлорбензола возрастает с повышением концентрации катализатора. Однако подобное суждение не является правильным, так как увеличение содержания хлора в сополимере при повышении концентрации катализатора является результатом лишь более глубокой степени превращения исходных веществ в сополимер. Действительно, если проследить, как изменяется содержание фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$ — в сополимере (фиг. 5), то оказывается, что независимо от концентрации катализатора содержание таких фрагментов возрастает пропорционально выходу сополимера или, иными словами, степени превращения исходных углеводородов в высокомолекулярное соединение. Овербергер также наблюдал отсутствие влияния концентрации катализатора на относительную активность стиролов при их полимеризации [4].



Фиг. 5. Изменение содержания фрагментов —$C_6H_3ClCH_2CH_2$— в сополимере в зависимости от выхода

Повышение содержания хлора в сополимере по мере течения процесса поликонденсации указывает на то, что бензол является более реакционноспособным, чем хлорбензол, т. е. что относительная активность бензола больше. В ходе поликонденсации происходит относительно быстрое исчерпывание более активного бензола и возрастает содержание хлорбензола в реакционной системе. Это приводит к тому, что в конце процесса поликонденсации в построении сополимера возрастает участие менее активного хлорбензола и содержание хлора в сополимере увеличивается. Как видно из табл. 1—4, соотношение n/m при всех концентрациях катализатора больше единицы, и, следовательно, относительная активность хлорбензола при взаимодействии с дихлорэтаном в системе «бензол—хлорбензол—дихлорэтан» меньше, чем у бензола.

При сравнении влияния температуры [1] и концентрации катализатора на процесс поликонденсации дихлорэтана со смесью бензола и хлорбензола обращает на себя внимание то, что во многом это влияние аналогично: и повышение температуры и повышение концентрации катализатора приводит к увеличению скорости процесса поликонденсации, к росту коэффициента полимеризации и, наконец, к образованию сетчатой структуры при выходах, равных 80% и выше. Но наблюдается и некоторое отличие: коэффициент полимеризации, предшествующий образованию сетчатой структуры, при 75° составляет 185,5, а коэффициент полимеризации сополимера перед образованием трехмера при концентрации хлористого алюминия, равной 12 мол.%, составляет всего 59,7. Это показывает, что при повышении концентрации хлористого алюминия значительно возрастает число активных центров, дающих начало растущим цепям; это, в свою очередь, способствует увеличению разветвленности сополимера. Таким образом, повышение концентрации катализатора способствует увеличению разветвленности сополимеров и образованию сетчатой структуры в большей степени, чем повышение температуры (в изученных пределах).

Характерно также, что при повышении температуры реакции коэффициент полимеризации сополимера, образующегося на первой стадии процесса, возрастает незначительно, но после того как выход сополимера достигнет 50%, наблюдается заметный рост коэффициента полимеризации [1]. В случае повышения концентрации катализатора (фиг. 3) ана-

логичный рост коэффициента полимеризации имеет место несколько позже (примерно после достижения выхода, равного 65%), т. е. полимерные молекулы начинают участвовать позднее как ароматический компонент в процессе поликонденсации.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние концентрации хлористого алюминия на течение совместной поликонденсации 1,2-дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом.

2. С увеличением продолжительности реакции содержание хлора в сополимере повышается; это подтверждает найденное ранее различие в относительной активности бензола и хлорбензола при взаимодействии с дихлорэтаном.

3. Проведено сравнение влияния изменения температуры реакции и изменения концентрации катализатора на течение процесса совместной поликонденсации дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом в присутствии хлористого алюминия.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
1. XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 492.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 172.
3. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 359.
4. C. G. Overberger, R. J. Ehrig, D. Tanner, J. Am. Chem. Soc. 76, 772 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

Г. С. КОЛЕСНИКОВ, В. В. КОРШАК и А. П. СУПРУН

СИНТЕЗ ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ТЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ БЕНЗОЛА И ХЛОРБЕНЗОЛА С 1,2-ДИХЛОРЭТАНОМ

В предыдущих сообщениях было рассмотрено влияние температуры реакции и концентрации катализатора на течение совместной поликонденсации бензола и хлорбензола с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия [1, 2]. Настоящее исследование было предпринято для выяснения влияния соотношения компонентов в реакционной смеси, и в первую очередь — соотношения ароматических углеводородов, на течение процесса совместной поликонденсации. Методика проведения опытов была такая же, как и ранее [1]; температура реакции была равна 65°, концентрация катализатора составила 3 мол.% от суммы ароматических углеводородов, молярное соотношение «ароматические углеводороды : дихлорэтан» было равно 1,5 : 1, а молярное соотношение «бензол : хлорбензол» составляло 1:0, 1:1, 1 : 2, 1 : 5, 1 : 10, 1 : 20, 1 : 50 и 0 : 1. Результаты проведенных опытов приведены в табл. 1—8 на фиг. 1—4.

Таблица 1

Поликонденсация дихлорэтана с бензолом

Продолжительность реакции в мин.	Выход полимера в % от теорет.	Молекулярный вес полимера	Коэффициент полимеризации
30	9,5	1660	15,9
60	18,5	1720	16,5
90	28,6	1790	17,2
120	38,2	1850	17,8
150	49,6	1970	18,9
180	57,4	2850	27,4
210	63,8	2990	28,7

Из табл. 1 и 8 и фиг. 1 видно, что при раздельной поликонденсации систем бензол — дихлорэтан и хлорбензол—дихлорэтан (соотношение «бензол:хлорбензол» равно 1 : 0 и 0 : 1) скорость процесса значительно выше в случае поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном.

В то же время коэффициент полимеризации продукта поликонденсации бензола с дихлорэтаном выше, чем коэффициент полимеризации полимера, полученного из хлорбензола и дихлорэтана (табл. 1 и 8).

Необходимо учитывать, что в ходе процесса поликонденсации образующийся полимер возникает в реакционном комплексе и связан в этом комплексе с хлористым алюминием более прочно, чем любой исходный ароматический углеводород; в противном случае образование полимера было бы невозможно. При поликонденсации дихлорэтана с бензолом комплекс хлористого алюминия с концевой фенильной группой полимера, по-видимому, более прочен, чем комплекс хлористого алюминия с концевой хлорфенильной группой полимера, образовавшегося в результате поликонденсации дихлорэтана с хлорбензолом. В последнем случае малая прочность комплекса приводит к тому, что он легче распадается в условиях проведения реакции на хлористый алюминий и полимер, в резуль-

Таблица 2

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол» = 1 : 1)

Продолжительность реакции в мин.	Выход полимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистич.)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	10,4	2,06	15,2	106,1	1950	18,4
60	18,8	2,21	14,1	106,3	2200	20,7
90	22,6	2,31	13,4	106,5	2380	22,3
120	27,9	2,66	11,5	106,8	2440	22,8
150	33,9	3,12	9,6	107,2	2550	23,8
180	38,7	3,43	8,6	107,6	2630	24,4
210	44,4	3,49	8,4	107,7	2840	26,6

Таблица 3

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол» = 1 : 2)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	6,3	5,38	5,0	109,8	—	—
60	10,7	6,17	4,2	110,7	1630	14,7
90	16,9	6,56	3,9	111,2	2070	18,6
120	20,4	6,61	3,8	111,2	2610	23,5
150	24,6	6,73	3,7	111,4	2740	24,6
180	29,8	7,48	3,2	112,3	2800	24,9

Таблица 4

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол» = 1 : 5)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	4,5	8,95	2,5	113,9	—	—
60	8,8	10,10	2,0	115,4	1650	14,3
90	13,5	11,38	1,7	116,9	1730	14,8
120	16,3	11,06	1,8	116,5	1740	14,9
150	18,2	12,37	1,5	118,1	2270	19,2
180	22,1	11,75	1,6	117,1	2320	19,8
210	25,0	13,11	1,3	119,2	2510	21,1

тате чего полимер переходит во внешнюю сферу (относительно комплекса) и принимает значительно меньшее участие в росте полимерной цепи, чем полифениленэтил, концевая фенильная группа которого более прочно связана в комплексе с хлористым алюминием. Различная прочность полимерных комплексов может быть, по нашему мнению, объяснена тем, что в случае концевого фенильного остатка бензольное ядро содержит только алкильный заместитель, не создающий пространственных препятствий образованию комплекса с хлористым алюминием. В случае концевого хлорфенильного остатка бензольное ядро содержит два заместителя, что создает некото-

Таблица 5

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол»=1 : 10)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	8,4	14,57	1,01	121,2	—	—
60	13,2	15,82	0,82	122,9	1540	12,5
90	14,7	16,46	0,74	123,9	2060	16,6
120	21,2	77,21	0,65	124,9	2270	18,2
150	26,9	18,20	0,54	126,4	2300	18,2
180	28,0	18,00	0,56	126,1	2290	18,2
210	30,5	18,57	0,50	126,9	2310	18,2

Таблица 6

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол» = 1 : 20)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
30	8,8	18,41	0,52	126,7	—	—
60	12,0	19,61	0,41	128,3	1430	11,1
90	14,9	20,66	0,32	130,2	1590	12,2
120	19,3	21,46	0,26	131,4	1600	12,2
150	20,9	22,50	0,18	133,2	1630	12,2
180	26,6	22,10	0,21	132,5	2060	15,5
210	34,0	22,69	0,17	133,5	2080	15,6

Таблица 7

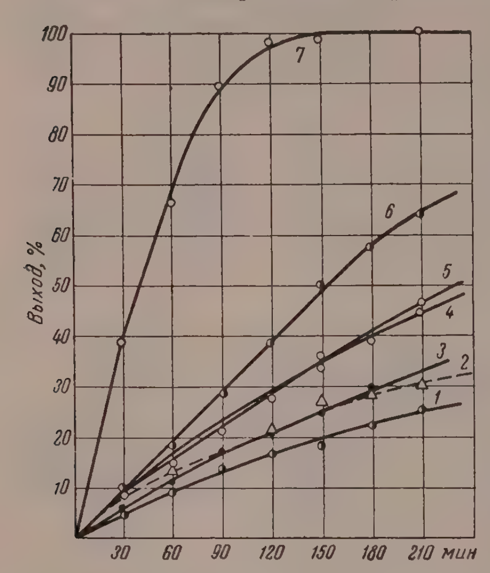
Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «бензол : хлорбензол» = 1 : 50)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическая)	Молекулярный вес сополимера	Коэффициент полимеризации
60	14,9	22,83	0,16	133,7	1450	10,8
90	21,6	24,46	0,061	136,6	1520	11,1
120	28,5	24,79	0,043	137,0	1600	11,7
150	35,8	25,61	0,000	138,5	1690	12,2
180	38,9	25,25	0,017	137,9	1790	13,0
210	46,1	25,46	0,006	138,3	1860	13,4

рые пространственные препятствия образованию комплекса с хлористым алюминием и снижает прочность такого комплекса. Помимо влияния числа и расположения заместителей имеет значение также и их полярность. В случае концевой фенильной группы она связана с заместителем, поляризованным положительно, и в силу этого бензольное ядро поляризуется таким образом, что приобретает отрицательный заряд. Известно, что хлористый алюминий легко реагирует с атомами и радикалами, поляризованными отрицательно, образуя с ними прочные комплексы. Хлорангидриды кислот и кетоны образуют с хлористым алюминием прочные

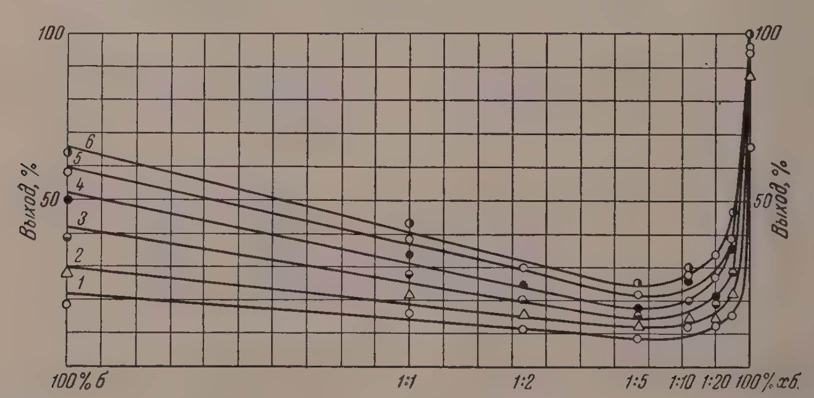
комплексы [3] за счет атома кислорода, обладающего неподеленными парами электронов и являющегося отрицательным концом диполя.

В случае хлорфенильных концевых групп бензольное ядро содержит заместители, поляризованные разноименно (алкильная группа и атом хлора), что приводит к понижению отрицательной полярности ароматического ядра и, может быть, даже к изменению знака этой полярности. В обоих случаях следствием явится меньшая прочность комплексов хлористого алюминия с ароматическим ядром. Сказанное полностью согласуется с известным пассивирующим влиянием атома хлора в хлорбензоле на ароматическое ядро, проявляющимся в реакциях электрофильного замещения.



Фиг. 1. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции при соотношении «бензол: хлорбензол»: *1* — 1 : 5; *2* — 1 : 10; *3* — 1 : 2; *4* — 1 : 1; *5* — 1 : 50; *6* — бензол; *7* — хлорбензол

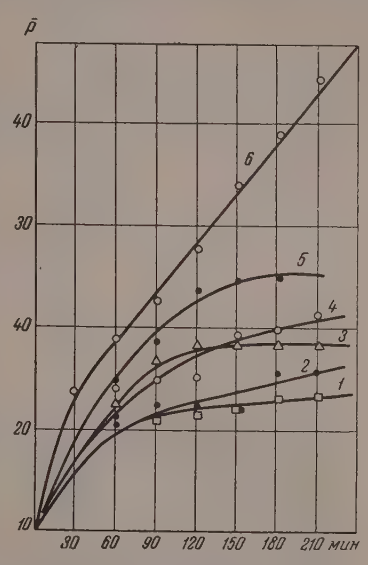
Большая прочность комплексов хлористого алюминия с концевой фенильной группой приводит к тому, что при поликонденсации бензола с дихлорэтаном, по мере увеличения продолжительности опыта, молекулярный вес отдельных молекул полимера возрастает в большей степени, чем увеличивается число таких молекул. При поликонденсации системы хлорбензол—дихлорэтан, в результате того, что концевая хлорфенильная группа образует менее прочные, легко диссоциирующие комплексы с хлористым алюминием, получается полимер низкого молекулярного веса. Так как регенерирую-



Фиг. 2. Зависимость выхода сополимера от соотношения ароматических углеводородов: *1* — 60′; *2* — 90′; *3* — 120′; *4* — 150′; *5* — 180′; *6* — 210′

щиеся в результате диссоциации молекулы хлористого алюминия будут вновь принимать участие в процессе поликонденсации, то суммарное число молекул полимера будет больше и общий выход полимера возрастет.

Как видно из табл. 1 и 8 и фиг. 1, при поликонденсации системы бензол — хлорбензол — дихлорэтан при всех соотношениях «бензол — хлорбензол» с увеличением продолжительности реакции выход сополимера и коэффициент полимеризации возрастают. Вместе с этим обращает на себя внимание тот факт, что замена части бензола хлорбензолом приводит к понижению скорости реакции поликонденсации и минимальный выход сополимера наблюдается при содержании бензола в смеси ароматических углеводородов, равном 9—17 мол. %. Дальнейшее увеличение содержания хлорбензола в системе приводит к повышению выходов сополимера, и максимальный выход высокомолекулярных продуктов имеет место при полной замене бензола хлорбензолом. Из фиг. 2 наглядно видно, что замена всего 2 мол. % хлорбензола бензолом приводит к значительному понижению скорости процесса поликонденсации. Аналогичная картина наблюдается при сополимеризации некоторых бинарных смесей ненасыщенных соединений [4, 5], когда введение небольших количеств достаточно быстро полимеризующегося мономера к другому мономеру, также легко полимеризующемуся, приводит к понижению скорости реакции сополимеризации; понижение скорости сополимеризации происходит до определенного минимума и дальнейшая добавка второго мономера приводит к увеличению скорости процесса.



Фиг. 3. Изменение коэффициента полимеризации сополимера в зависимости от продолжительности реакции при соотношении «бензол : хлорбензол»: *1* — 1 : 50; *2* — 1 : 20; *3*—1 :10; *4* — 1 : 5; *5* — 1 : 2; *6* — 1 : 1

Из табл. 1—8 видно, что содержание хлора в сополимере при всех соотношениях «бензол : хлорбензол» по мере увеличения продолжительности реакции возрастает. Это, как упоминалось ранее [1, 2], показывает, что в ходе поликонденсации быстрее расходуется бензол и по мере течения процесса содержание хлорбензола в системе возрастает, что приводит к увеличению содержания хлора в сополимере за счет большего содержания хлорбензола в реакционной смеси в данный момент по сравнению с содержанием его в исходной смеси. В стадиях образования тройного комплекса и внутрикомплексного взаимодействия принимают участие и бензол и хлорбензол, но так как относительная активность бензола значительно выше, то он принимает участие в этих процессах в большей степени, чем это можно было бы предполагать, исходя из соотношения ароматических углеводородов в исходной смеси.

На основании полученных нами экспериментальных данных, изложенных выше, можно считать, что при соотношении «бензол : хлорбензол», равном 1 : 10, хлорбензол и бензол входят в цепь образующегося полимера с приблизительно равной скоростью (на ранних стадиях процесса). Можно попытаться представить себе, почему столь незначительная замена хлорбензола бензолом приводит к такому резкому падению выхода сополимера (фиг. 2). Когда более активного компонента (бензола) в смеси ароматических углеводородов мало, то на первых стадиях процесса поликонденсации он расходуется на образование сополимера с максимально возможным в данных условиях содержанием фениленэтильных остатков. Образовавшийся сополимер дает прочные комплексы с хлористым алюминием. Скорость взаимодействия этих комплексов с хлорбензолом относительно

мала, так как хлорбензол является менее активным ароматическим углеводородом. Скорость взаимодействия этих комплексов с бензолом также мала вследствие незначительной концентрации бензола. В результате этого при соотношении «бензол: хлорбензол», равном 1 : 5—1 : 10, поликонденсация протекает с минимальной скоростью. При очень малом содержании бензола в реакционной смеси (~ 2 мол.% от суммы ароматических углеводородов) образовавшийся на ранних стадиях процесса сополимер с максимально возможным в данном случае содержанием полифениленэтильных остатков связывает в виде комплекса не весь содержащийся в реакционной системе хлористый алюминий, а только часть его. Остальное количество хлористого алюминия дает начало росту цепей, образующихся в результате поликонденсации хлорбензола с дихлорэтаном. Более позднюю стадию поликонденсации в этом случае можно рассматривать как поликонденсацию системы хлорбензол — дихлорэтан, протекающую с большой скоростью, как это показано выше. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что n/m в этом случае практически равно нулю и содержание хлора в продукте поликонденсации равно содержанию хлора в поли(хлорфенилен)этиле (табл. 7).

Таблица 8

Поликонденсация дихлорэтана с хлорбензолом

Продолжительность реакции в мин.	Выход полимера в % от теорет.	Молекулярный вес полимера	Коэффициент полимеризации
30	36,8	1560	11,3
60	66,5	1770	12,8
90	88,9	1880	13,6
120	97,6	1880	13,6
150	98,4	1920	13,9
210	100,0	1880	13,6

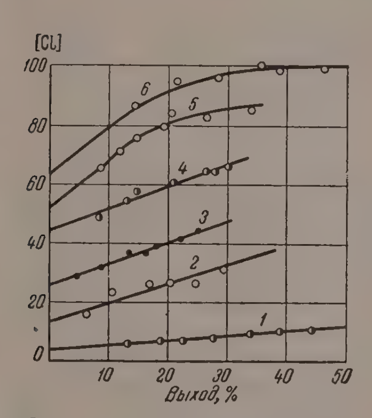
Можно предполагать также, что сополимер, образовавшийся на ранней стадии процессов, будет слабее удерживать хлористый алюминий в виде комплекса, так как в большинстве случаев молекулы этого сополимера будут содержать главным образом хлорфенильные группы в качестве концевых групп. Увеличение скорости реакции за счет «перехода» к поликонденсации системы хлорбензол — дихлорэтан не может полностью компенсировать резкого снижения скорости процесса за счет вывода части хлористого алюминия в виде комплекса с концевыми фенильными группами, и выход полимера не достигает значений, характерных для этой бинарной системы. По мере увеличения содержания более активного компонента (бензола) в реакционной смеси скорость процесса, естественно, возрастает. Таким образом, при совместной поликонденсации дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом скорость процесса определяется соотношением скоростей реакций растущей полимерной цепи с молекулами бензола и хлорбензола, протекающих внутри комплекса, образованного хлористым алюминием, полимером и компонентами реакционной системы. Отсюда следует, что основным компонентом, содержание которого определяет общую скорость процесса совместной поликонденсации (при постоянной концентрации катализатора), является бензол, от концентрации которого зависит содержание концевых фенильных групп и фениленэтильных групп в цепи сополимера.

Мы полагаем, что активность ароматических углеводородов по отношению к растущей полимерной цепи, содержащей концевую группу ....CH_2CH_2Cl, может быть количественно оценена отношением:

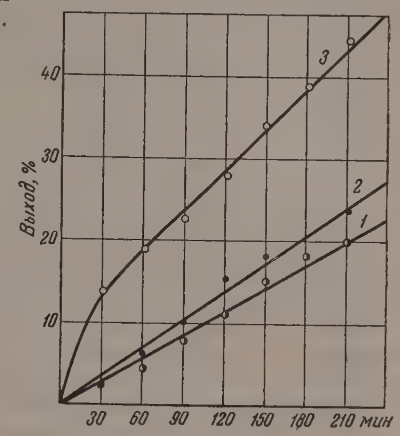
$$r = \frac{n_0 / m_0}{n / m}.$$

где r — относительная активность хлорбензола (активность бензола принята за единицу); n_0/m_0 — соотношение бензола и хлорбензола в исходной смеси; n/m — экспериментально найденное соотношение остатков бензола и хлорбензола в сополимере, полученном на ранней стадии

процесса поликонденсации. Найденное среднее значение r равно $0{,}10 \pm \pm 0{,}02$. Следовательно, относительная активность бензола приблизительно в 10 раз больше активности хлорбензола при взаимодействии дихлорэтана со смесью бензола и хлорбензола при принятых условиях реакции, указанных в начале статьи. Таким образом показано, что относительная активность ароматических углеводородов в системе бензол — хлорбензол — дихлорэтан не зависит от их исходного соотношения в системе.



Фиг. 4. Изменение содержания фрагментов — $C_6H_3ClCH_2CH_2$ — в сополимере в зависимости от выхода при соотношении «бензол: :хлорбензол»: *1* — 1 : 1; *2* — 1 : 2; *3* — 1 : 5; *4* — 1 : 10; *5* — 1 : 20; *6* — 1 : 50



Фиг. 5. Зависимость выхода сополимера от продолжительности реакции для соотношений «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан»: *1* — 1,2: 1; *2* — 1,3 : 1; *3* — 1,5 : 1

Из фиг. 3 видно, что по мере увеличения содержания хлорбензола в системе коэффициент полимеризации образующегося сополимера падает. Это является естественным, так как при раздельной поликонденсации с дихлорэтаном полимеры, полученные из хлорбензола, имеют меньший коэффициент полимеризации, чем полимеры, полученные поликонденсацией бензола с дихлорэтаном.

Изменение состава сополимеров, полученных поликонденсацией системы бензол — хлорбензол — дихлорэтан, в зависимости от выхода сополимеров представлено на фиг. 4. Как видно из фиг. 4, для соотношения «бензол : хлорбензол» от 1 : 1 до 1 : 10 имеет место линейная зависимость между выходом сополимера и содержанием хлорфениленэтильных остатков в нем. При этом для соотношения «бензол : хлорбензол» в интервале от 1 : 2 до 1 : 10 эти линейные зависимости характеризуются постоянством величины углового коэффициента при закономерно изменяющейся величине свободного члена в уравнении прямой. Математическая обработка этих результатов в области отношений «бензол : хлорбензол» от 1 : 10 до 1 : 2 позволила описать указанную зависимость соотношением

$$B = 0{,}66\,A + 4{,}5\,(1 + C),$$

где A — выход сополимера в процентах от теоретического; B — содержание в сополимере хлорфениленэтильных остатков в молярных процентах; C — молярное соотношение «хлорбензол : бензол» в исходной смеси реагирующих веществ. Для системы, содержащей хлорбензол и бензол в молярном отношении 1 : 1, это уравнение принимает вид

$$B = 0{,}15\,A + 4{,}5.$$

Таблица 9

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Сотношение «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» = 1,2 : 1)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическ.)	Молекулярный вес	Коэффициент полимеризации
60	4,6	2,13	14,7	106,2	—	—
90	7,9	2,34	13,2	106,5	1780	16,7
120	11,1	2,73	11,1	106,9	2180	20,4
150	15,1	2,90	10,4	107,0	2170	20,3
180	18,1	3,06	9,8	107,2	2300	21,4
210	20,2	3,64	8,0	107,9	2380	22,1

Опытные и расчетные данные хорошо согласуются между собой. При очень высоком содержании хлорбензола в системе линейной зависимости между выходом сополимера и содержанием хлорфениленэтильных остатков в сополимере уже не наблюдается.

Пользуясь приведенными выше уравнениями, можно в достаточно широком интервале изменений состава смеси ароматических углеводородов (от 33,3 до 9 мол.% бензола), при постоянном соотношении «ароматические углеводороды : дихлорэтан», вычислить состав сополимера в зависимости от его выхода. Поскольку выход сополимера определяется также и продолжительностью реакции при прочих равных условиях, то, следовательно, можно получить сополимер желаемого состава изменением: а) соотношения «бензол — хлорбензол» в исходной смеси; б) продолжительности процесса поликонденсации при постоянном соотношении «бензол: хлорбензол» и в) продолжительности реакции и одновременно — соотношения «бензол : хлорбензол» в исходной смеси.

Для выяснения влияния соотношения «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» на течение процесса поликонденсации системы бензол — хлорбензол — дихлорэтан были проведены опыты, в которых молярное соотношение «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» было равно 1, 2 : 1; 1,3 : 1 и 1,5 : 1. Все остальные условия сохранились постоянными : молярное соотношение «бензол : хлорбензол» было равно 1 : 1, концентрация хлористого алюминия составляла 3 мол.% от суммы ароматических углеводородов, температура реакции была равна 65°. Результаты этих опытов представлены в табл. 9 и 10 (см. также табл. 2).

Из табл. 2, 9 и 10 и фиг. 5 видно, что для всех исследованных соотношений — «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» — с увеличением продолжительности реакции выход сополимера возрастает. Уве-

Таблица 10

Совместная поликонденсация дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом
(Соотношение «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» = 1,3 : 1)

Продолжительность реакции в мин.	Выход сополимера в % от теорет.	Содержание хлора в сополимере в % (среднее)	n/m	Величина осново-моля сополимера (среднестатистическ.)	Молекулярный вес	Коэффициент полимеризации
30	2,3	2,50	12,3	—	—	—
60	6,0	2,37	13,0	106,5	—	—
90	10,1	2,74	11,1	106,9	2060	19,3
120	15,4	2,45	12,5	106,5	2180	20,4
150	18,1	2,95	10,2	107,0	2190	20,4
210	23,7	3,90	7,4	108,1	2370	21,9

личение содержания дихлорэтана в реакционной смеси приводит к понижению выхода сополимера. Это понижение выхода сополимера можно объяснить тем, что дихлорэтан является в данном случае разбавителем, в результате чего скорость процесса поликонденсации уменьшается.

Во всех проведенных нами опытах с увеличением продолжительности реакции содержание хлора в сополимере возрастает, а соотношение n/m соответственно падает. Сравнение соотношений n/m в начальных стадиях процесса показывает, что это соотношение не зависит от соотношения «смесь ароматических углеводородов : дихлорэтан» (в пределах ошибки эксперимента) и, таким образом, увеличение содержания дихлорэтана в реакционной смеси не влияет на относительную активность бензола и хлорбензола при совместной поликонденсации с дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия.

Таким образом, впервые для продуктов совместной поликонденсации установлена зависимость между составом сополимера и условиями проведения процесса. Естественно, что найденные зависимости не являются всеобъемлющими и применимы только в известных пределах; в то же время полученные результаты позволяют высказать предположение, что в дальнейшем могут быть установлены количественные закономерности, охватывающие большее число параметров, чем уравнения, приведенные выше.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние соотношения исходных компонентов на течение процесса совместной поликонденсации дихлорэтана с бензолом и хлорбензолом.

2. Определена величина относительной активности хлорбензола (активность бензола принята равной единице) и показано, что относительная активность этих ароматических углеводородов не зависит от их концентрации в исходной смеси.

3. Найдено эмпирическое уравнение, связывающее состав сополимера с его выходом и соотношением ароматических углеводородов в исходной смеси.

4. Увеличение концентрации дихлорэтана в реакционной смеси приводит к понижению выхода сополимера.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
1.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 492.
2. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и А. П. Супрун, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 600.
3. J. Perrier, Ber. 33, 815 (1900).
4. А. Д. Абкин, С. С. Медведев, П. М. Хомиковский и Е. Б. Заболотская, ЖФХ 27, 1516 (1953).
5. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 83.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

В. В. КОРШАК, Н. И. БЕКАСОВА и В. А. ЗАМЯТИНА

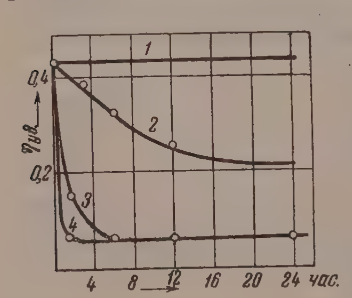
О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 11. ХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Полиэтилентерефталат и изделия из него (волокно, пленка) относятся к группе высокополимерных соединений, обладающих хорошей химической стойкостью в условиях работы. Это свойство их обусловлено скорее физическим состоянием, а именно: малой растворимостью и несмачиваемостью, нежели химической природой самого полиэтилентерефталата. Будучи полиэфиром, полиэтилентерефталат должен вступать в химические реакции, свойственные этому классу соединений. Чтобы убедиться в этом, мы исследовали поведение полиэтилентерефталата, растворенного в крезоле при нагревании, а также осуществили ацидолиз и гликолиз его.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Деструкция полиэтилентерефталата в крезольном растворе. Нестойкость растворов полиэтилентерефталата в метакрезоле при нагревании до 100—130° была отмечена Гордиенко [1]. Мы исследовали изменение вязкости 0,5%-ного раствора полиэфира в трикрезоле в атмосфере азота при длительном нагревании в интервале температур 110—205°. Убедившись в том, что после нагревания при повышенных температурах вязкость раствора сильно уменьшается и, следовательно, вещество деструктируется, мы выделили продукт деструкции и исследовали его свойства с целью получить представление о механизме этого процесса.



Фиг. 1. Деструкция полиэтилентерефталата в крезольном растворе при температурах: *1* — 110°; *2* — 132°; *3* — 170°; *4* — 205°

Исследование изменения вязкости раствора производилось по следующей методике. В круглодонную колбу ёмкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником с проходящей через него трубкой для пропускания азота, загружались 50 *мл* 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле с удельной вязкостью 0,43. После вытеснения воздуха азотом колба погружалась в металлическую баню, нагретую до нужной температуры. Через определенные промежтки времени колба вынималась из бани, раствор охлаждался и производилось определение его вязкости в вискозиметре Оствальда при 20°.

Результаты этих исследований приведены на фиг. 1; из полученных результатов можно сделать вывод, что при 100° крезольный раствор полиэтилентерефталата еще вполне устойчив; выше этой температуры наблюдается уменьшение удельной вязкости, которое протекает тем быстрее, чем выше температура.

Специальными опытами было установлено, что вязкость чистого растворителя при нагревании в тех же условиях не изменяется.

Для изучения свойств продукта деструкции был приготовлен образец в количестве 5 *г*, для чего навеска полиэфира кипятилась с обратным холодильником со 100 частями *р*-крезола в течение 6 час. После охлаждения вещество высажено петролейным эфиром, отфильтровано и очищено экстракцией этим же эфиром в аппарате Сокслета. После высушивания в вакууме при 70° вещество плавилось при 226—232°; оно было очищено кристаллизацией из тетрахлорэтана; температура плавления его не изменилась. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в трикрезоле была 0,06.

Концевые гидроксильные группы продукта деструкции были ацетилированы бромацетилбромидом по методу, описанному Грилом и Нейе [2]. Содержание брома в полученном образце определялось по методу Фольгарда [3,4]; найдено Br 2,86 и 2,68%. Предполагая, что процесс деструкции полиэфира при нагревании в крезоле является фенолизом, протекающим в данном случае по схеме:

$$H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_nOCH_2CH_2OH + XCH_3C_6H_4OH \rightarrow$$

$$\rightarrow XH(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_{\frac{n}{x+1}}OC_6H_4CH_3 + H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_{\frac{n}{x+1}}OCH_2CH_2OH,$$

мы вычислили средний молекулярный вес полученного вещества, предположив (не совсем точно), что у каждой вновь полученной молекулы имеется одна гидроксильная группа. Вычисление производилось по уравнению

$$M = \frac{80 \cdot 100}{2,77} - 121 = 2767,$$

где 80 — атомный вес брома; 2,77 — среднее содержание брома в процентах; 121 — вес бромацетильного остатка.

Этот молекулярный вес соответствует полиэфиру, состоящему из 14 повторяющихся структурных единиц и одного остатка крезола: для $H(OCH_2CH_2OCOC_6H_4CO)_{14}OC_6H_4CH_3$ *М*-2798.

Элементарный анализ вещества довольно близко подходит к составу этого полиэфира

Найдено %: C 62,79; 62,86; H 4,43; 4,39

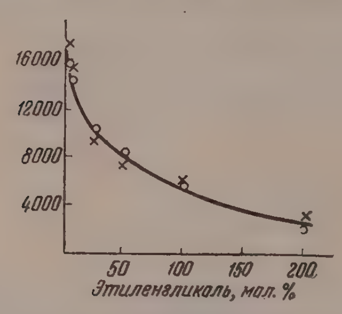
$C_{147}H_{120}O_{57}$ Вычислено %: C 63,09; H 4,31

Ацидолиз и гликолиз полиэтилентерефталата. Впервые реакция ацидолиза была обнаружена одним из нас совместно с Рафиковым и Пинкиной [5,6] у полиамидов; она была подробно изучена нами на примере взаимодействия полигексаметиленадипинамида с адипиновой и стеариновой кислотами при добавке их от 0 до 100 мол.% [7]. Совместно с Голубевым изучен ацидолиз полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля, проходящий под действием различных количеств адипиновой кислоты, а также гликолиз этого полиэфира этиленгликолем [8]. Кинетика реакции гликолиза и алкоголиза полиэфира декаметиленгликоля и адипиновой кислоты под действием небольших количеств декаметиленгликоля и лаурилового спирта была исследована Флори [9]. Один из нас и Виноградова [10] исследовали реакцию алкоголиза полигексаметиленсебацината цетиловым спиртом.

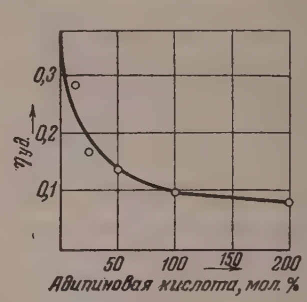
Работами советских исследователей установлен ряд закономерностей процесса деструкции полиэфиров и полиамидов под действием кислот и гликолей. Доказано, что в первую очередь деструктируются наиболее длинные молекулы и степень деструкции прямо пропорциональна количеству деструктирующего вещества. Реакция эта имеет обратимый и равновесный характер, и поэтому деструктирующее вещество полностью не используется. Эти закономерности имеют существенное значение для понимания процесса поликонденсации бифункциональных соединений.

Нами были исследованы ацидолиз и гликолиз полиэтилентерефталата адипиновой кислотой и этиленгликолем. Реакция проводилась в растворе дифенила при 200°; в этих условиях полиэфир хорошо растворяется в дифениле, оставаясь неизмененным. При более высокой температуре дифенил, кипящий при 255°, начинает уже заметно возгоняться.

Методика работы. Исходный полиэтилентерефталат очищался переосаждением из крезола метанолом. Следы крезола удалялись из препарата экстракцией его метанолом в аппарате Сокслета. Полученный образец имел удельную вязкость 0,5%-ного раствора в крезоле 0,33. Ди-



Фиг. 2. Гликолиз полиэтилентерефталата



Фиг. 3. Ацидолиз полиэтилентерефталата

фенил перегонялся в вакууме. Этиленгликоль дважды перегонялся над металлическим натрием, и адипиновая кислота (т. пл. 151°) перекристаллизована из воды.

В круглодонную колбу емкостью 100 *мл*, снабженную обратным холодильником и трубкой для пропускания азота, загружались 1 *г* полиэтилентерефталата, 50 *г* дифенила и определенный молярный процент этиленгликоля или адипиновой кислоты, считая на одно повторяющееся звено, вес которого 192. Колба продувалась сухим азотом и опускалась в металлическую баню, нагретую до 200°. После нагревания в течение 6 час. колба вынималась и ее содержимое после охлаждения обрабатывалось петролейным эфиром. При этом в случае гликолиза в осадке оставался только продукт деструкции, а с случае ацидолиза — также и не вступившая в реакцию адипиновая кислота. Адипиновая кислота отмывалась затем от продукта деструкции этиловым спиртом, в котором она количественно оттитровывалась 0,2 N раствором щелочи. У продуктов деструкции определялась удельная вязкость их 0,5%-ных растворов в крезоле при 20°. Молекулярный вес по вязкости вычислялся по формуле Марка и Хаувинка [11] с коэффициентами, предложенными для полиэтилентерефталата Турской и Скварским[12].

$$[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha} = 5{,}517 \cdot 10^{-4}\, M^{0{,}709},$$

где

$$[\eta] = \frac{\frac{\eta_{\text{уд}}}{c}}{1 + 0{,}66\,\eta_{\text{уд}}},$$

Концентрация c выражена в процентах в нашем случае $c = 0{,}5\%$.

Для более полной характеристики определялись также гидроксильные концевые группы бромацетилированием. Молекулярный вес высчитывался для молекул, содержащих две гидроксильные группы по уравнению

$$M = \frac{160 \cdot 100}{\%\ \text{Br}} - 242$$

Была сделана попытка определить карбоксильные концевые группы у продуктов ацидолиза по методу Поля [13] титрованием навески в кипящем бензоловом спирте, однако оказалось, что вещество при кипячении скорее дополнительно деструктируется, чем растворяется. Результаты опытов показаны на фиг. 2 и 3.

Из полученных данных видно, что степень деструкции полиэфира увеличивается с увеличением количества добавляемого этиленгликоля или адипиновой кислоты, при этом подтверждается ранее отмеченная закономерность, что склонность к деструкции высокомолекулярных соединений пропорциональна величине их молекул [14].

В случае гликолиза все вновь образующиеся молекулы имеют на концах гидроксильные группы, что доказано ацетилированием их. Этот факт подтверждает, что реакция гликолиза в случае полиэтилентерефталата протекает по следующему уравнению:

$$\ldots - OCH_2CH_2O \,\vdots\, COC_6H_4CO - \ldots - + HOCH_2CH_2O \,\vdots\, H \rightarrow$$
$$\rightarrow - \ldots OCH_2CH_2OH + HOCH_2CH_2OCOC_6H_4CO \ldots$$

В случае ацидолиза суммарное количество гидроксильных групп остается постоянным, что согласуется последующей схемой этой реакции:

$$HOCH_2CH_2OCOC_6H_4COOCH_2CH_2O \,\vdots\, COC_6H_4CO \ldots +$$
$$+ HO \,\vdots\, CO(CH_2)_4COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow HOCH_2CH_2OCOC_6H_4COOCH_2CH_2OCO(CH_2)_4COOH + HOCOC_6H_4CO \ldots$$

ВЫВОДЫ

1. Исследована деструкция полиэтилентерефталата в крезольном растворе при различной температуре. Установлено, что при нагревании выше 110° полиэфир деструктируется. Высказано предположение о причине деструкции.

2. Изучен ацидолиз и гликолиз полиэтилентерефталата в растворе дифенила при 200° под действием адипиновой кислоты и этиленгликоля. Показано, что степень деструкции увеличивается с увеличением количества деструктирующего вещества. Продукты деструкции охарактеризованы.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Gordijenko, Faserforsch und Textiltechn. 4, № 12, 449 (1953).
2. W. Griehl, S. Noul, Faserforsch. und Textiltechn. 5, № 10, 423 (1954).
3. Г. Мейер, Анализ и определение строения органических веществ, Гос. научно-техн. изд. Украины, Харьков — Киев, 1935, стр. 137.
4. В. И. Петрашень, Объемный анализ, Госхимиздат, М.—Л., 1946, стр. 172.
5. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944).
6. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ДАН 48, 35 (1945).
7. В. В. Коршак и В. А. Замятина, Изв. АН СССР, ОХН 1945, 609.
8. В. В. Коршак, В. В. Голубев и Г. С. Колесников, Исследования в области высокомолекулярных соединений, М.—Л., 1949, стр. 22.
9. P. Flory, J. Am. Chem. Soc. 62, 2255 (1940).
10. В. В. Коршак и С. В. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 756.
11. R. Hauwink, J. prakt. Chem. 157, 15 (1940).
12. E. Turska—Kusmierz, T. Skwarski, Prace Institutu Wlokiennietwa 2, 49 (1953).
13. H. A. Pohl, Anal. Chem. 26, 1614 (1954).
14. В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1950, 47.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

В. В. КОРШАК, Г. С. КОЛЕСНИКОВ и Б. А. ЖУБАНОВ

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ *p*-ХЛОРФЕНИЛДИХЛОРФОСФИНА С 1,2-ДИФЕНИЛЭТАНОМ

Фосфорсодержащие высокомолекулярные соединения, в которых фосфор входит в основную цепь полимера и связан непосредственно с атомами углерода, изучены весьма мало, и в литературе упоминаются только продукты сополимеризации ненасыщенных соединений с дихлорфосфинами, в которых основная цепь состоит из атомов углерода и фосфора [1, 2]. Малая изученность полимеров такого типа и побудила нас предпринять настоящее исследование.

Арилдихлорфосфины являются бифункциональными соединениями, содержащими реакционноспособные атомы хлора, способные участвовать в различных реакциях, в том числе и с ароматическими углеводородами в присутствии галогенидов алюминия. Мы попытались синтезировать высокомолекулярные фосфорорганические соединения взаимодействия *p*-хлорфенилдихлорфосфина с ароматическими углеводородами в присутствии хлористого алюминия, полагая, что *p*-хлорфенилдихлорфосфин будет вести себя подобно дихлорэтану или хлористому метилену. Ранее было установлено, что эти дихлоралканы реагируют с бензолом и другими ароматическими соединениями с образованием высокомолекулярных продуктов поликонденсации [3—12]. Однако оказалось, что реакция *p*-хлорфенилдихлорфосфина с бензолом в присутствии хлористого алюминия не приводит к образованию полимеров. Это свидетельствует о том, что замещение атома водорода в бензоле радикалом, содержащим фосфор, с образованием фосфоруглеродной связи, приводит к дезактивации остальных атомов водорода бензольного кольца и дальнейшее замещение или становится невозможным или сильно затрудняется. На дезактивацию атомов водорода в бензольных ядрах, связанных с атомом фосфора, указывает также и то, что трифенилфосфин, по нашим наблюдениям, не вступает в реакцию поликонденсации с 1,2-дихлорэтаном в присутствии хлористого алюминия. Мы полагали, что в 1,2-дифенилэтане такого дезактивирующего влияния фосфоруглеродной связи не должно наблюдаться, так как ароматические ядра в этом соединении разделены мостиком — CH_2CH_2— и взаимное влияние ядер и связанных с ними заместителей друг на друга должно проявляться слабо. Можно было бы в качестве ароматического углеводорода взять дифенил или дифенилметан, но в этих случаях реакция поликонденсации может осложняться образованием пяти- и шестичленных циклов, например

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_5 + RPCl_2 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_4(-CH_2-)(-PR-)C_6H_4 + 2HCl$$

p-Хлорфенилдихлорфосфин был получен по методу Бюхнера и Локкарта [13] из треххлористого фосфора и хлорбензола в присутствии хлористого алюминия; выход составлял 54% от теорет. С значительно худшим суммарным выходом p-хлорфенилдихлорфосфин был получен по методу, предложенному Якубовичем и Моцаревым [14]; выход p-хлорфенилдихлорфосфина составлял ~ 15% от теорет., считая на исходный p-хлорбромбензол.

Для выяснения влияния концентрации катализатора на течение процесса поликонденсации p-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном была проведена серия опытов, в которых молярное соотношение исходных веществ было равно 1 : 1, продолжительность реакции составляла 3 часа, а температура была равна 150°. Концентрация хлористого алюминия изменялась от 10 до 50 мол.%, считая на дифенилэтан. Полученные результаты приведены в табл. 1. Молекулярный вес полученных полимеров был охарактеризован отношением $\eta_{уд}/c$, где $\eta_{уд}$ — удельная вязкость раствора полимера в бензоле, а c — концентрация раствора полимера в граммах/100 *мл*.

Таблица 1

Поликонденсация p-хлорфенилдихлорфосфина с 1,2-дифенилэтаном

№ опыта	Концентрация катализатора в мол. % от дифенилэтана	Выход полимера в % от теорет.	$\eta_{уд}/c$	Получено обратно дифенилэтана, в % от исходного
1	10	Реакция не прошла		
2	20	38,8	0,040	70,2
3	30	47,0	0,042	56,0
4	40	48,2	0,038	47,8
5	50	47,9	0,043	32,4

Таблица 2

Поликонденсация p-хлорфенилдихлорфосфина с 1,2-дифенилэтаном

№ опыта	Продолжительность реакции в часах	Выход полимера в % от теорет.	$\eta_{уд}/c$	Получено обратно дифенилэтана в % от исходного
6	1	40,7	0,038	54,4
7	2	40,7	0,046	57,7
3	3	47,0	0,042	56,0
8	4	42,0	0,044	56,6
9	5	42,5	0,047	55,0

Из табл. 1 видно, что с увеличением концентрации катализатора выход полимера сначала возрастает, а затем становится постоянным, в то время как $\eta_{уд}/c$ остается практически постоянным, а количество дифенилэтана, не вступившего в реакцию, уменьшается. По данным этой серии опытов повышение концентрации хлористого алюминия выше 30 мол.% не приводит к увеличению выхода полимера.

Вторая серия опытов была проведена с целью выяснения влияния продолжительности реакции на выход и молекулярный вес полимера. В этой серии во всех опытах соотношение «p-хлорфенилдихлорфосфин : дифенилэтан» было постоянным и равным 1 : 1, концентрация хлористого алюминия составляла 25 мол.% от дифенилэтана и температура реакции была равна 150°; продолжительность реакции изменялась от 1 до 5 час. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 2.

Результаты этой серии опытов показывают, что увеличение продолжительности реакции от 1 до 5 час. при принятых условиях практически не изменяет характера течения процесса.

С целью выяснения влияния температуры на выход и молекулярный вес полимера была проведена третья серия опытов, в которых молярное соотношение «*p*-хлорфенилдихлорфосфин: дифенилэтан» было постоянным и равным 1 : 1, концентрация хлористого алюминия составляла 30 мол.% от дифенилэтана, продолжительность реакции была равна 3 часам, а температура реакции изменялась от 150 до 225°. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Поликонденсация *p*-хлорфенилдихлорфосфина с 1,2-дифенилэтаном

№ опыта	Температура в °C	Выход полимера в % от теорет.	$\eta_{уд}/c$	Получено обратно дифенилэтана в % от исходного
3	150	47,0	0,042	56,0
10	175	40,4	0,043	55,5
11	190	40,7	0,044	52,1
12	200	41,0	0,064	41,2
13	225	21,1	0,035	15,4

Из табл. 3 видно, что температура реакции заметно влияет на течение процесса поликонденсации *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном. Выход полимера при повышении температуры реакции от 150 до 200° остается практически постоянным, а молекулярный вес возрастает, достигая максимального значения при 200°. Дальнейшее повышение температуры реакции до 225° приводит к резкому снижению выхода полимера и его молекулярного веса; в то же время количество непрореагировавшего дифенилэтана также резко уменьшается.

При рассмотрении результатов, приведенных в табл. 1 и 3, обращают на себя внимание следующие факты. Из табл. 1 видно, что повышение концентрации хлористого алюминия до 50 мол.% приводит к уменьшению количества непрореагировавшего дифенилэтана, хотя выход полимера остается постоянным. Повышение температуры реакции до 225° (табл. 3) приводит к тому, что наряду с резким понижением выхода полимера наблюдается также и резкое уменьшение количества непрореагировавшего дифенилэтана, что может быть объяснено, по нашему мнению, следующим образом. Наряду с реакцией поликонденсации *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном, приводящей к образованию фосфорсодержащего гетероцепного полимера, под влиянием хлористого алюминия может происходить реакция переарилирования дифенилэтана, как это наблюдалось двумя из нас [15], приводящая к образованию полифениленэтила. При поликонденсации *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия могут протекать следующие реакции:

1. Поликонденсация *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном

$$n\,Cl-C_6H_4-PCl_2 + (n+1)\,C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow H\left(C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\right)_n-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5 + 2nHCl$$

2. Переарилирование дифенилэтана

$$n\,C_6H_5-CH_2CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} H\left(C_6H_4-CH_2CH_2\right)_n C_6H_5 + (n-1)\,C_6H_6$$

3. Взаимодействие растущих цепей гетероцепного фосфорсодержащего полимера с полифениленэтилом по типу реакции переарилирования

$$H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\right)-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5+$$

$$+H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_m C_6H_5 \xrightarrow{AlCl}$$

$$\rightarrow H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\right)_n\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_{m+1}C_6H_5+C_6H_6$$

4. Взаимодействие *p*-хлорфенилдихлорфосфина с полифениленэтилом

$$2H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_n C_6H_5+Cl-C_6H_4-PCl_2 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_n C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-C_6H_4\left(CH_2CH_2-C_6H_4-\right)_n H+2HCl$$

5. Взаимодействие *p*-хлорфенилдихлорфосфина с гетероцепным фосфорсодержащим полимером и полифениленэтилом

$$H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\right)_n C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5+$$

$$+Cl-C_6H_4-PCl_2+H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_m C_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\right)_n C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-$$

$$-\underset{\underset{C_6H_4Cl}{|}}{P}-\left(-C_6H_4-CH_2CH_2\right)_m C_6H_5+2HCl$$

6. Переарилирование молекул фосфорсодержащего полимера

$$H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl\text{-}p}{|}}{P}-\right)_n C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5 \; +$$

$$+\; H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl\text{-}p}{|}}{P}-\right)_m C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5 \rightarrow$$

$$\xrightarrow{AlCl_3} H\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl\text{-}p}{|}}{P}-\right)_n C_6H_4-CH_2CH_2\left(-C_6H_4-CH_2CH_2-\right.$$

$$\left.-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl\text{-}p}{|}}{P}-\right)_m C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_5 + C_6H_6$$

Все эти реакции протекают, по-видимому, одновременно, в результате чего образуется гетероцепной фосфорорганический полимер, содержащий фрагменты карбоцепного полимера полифениленэтила; полученный в результате реакции полимер является сополимером, в молекулу которого входят основные звенья

$$-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{\underset{C_6H_4Cl\text{-}p}{|}}{P}- \quad \text{и} \quad -C_6H_4-CH_2CH_2-$$

Если высказанные предположения справедливы, то состав полимера, полученного при различных условиях, должен быть различен. В тех случаях, когда дифенилэтан вступает не только в реакцию с *p*-хлорфенилдихлорфосфином, но и принимает участие в реакции переарилирования, содержание углерода в получающемся полимере должно возрастать, а содержание фосфора и хлора — падать. Результаты определения содержания углерода, водорода и хлора в полученных полимерах показали, что состав полимеров зависит от условий их получения (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что увеличение концентрации катализатора (опыты № 2—5) приводит к повышению содержания углерода и понижению содержания хлора, что указывает на возрастание роли реакции переарилирования в процессе поликонденсации при повышении концентрации катализатора. При повышении температуры реакции наблюдается понижение содержания хлора в полимере и увеличение содержания углерода, что также свидетельствует об увеличении роли реакции переарилирования в процессе поликонденсации. Поскольку в процессе переарилирования

образуется бензол, не принимающий участия в реакции поликонденсации, то выход продуктов поликонденсации и количество непрореагировавшего дифенилэтана уменьшаются. Наличие бензола в реакционной

Таблица 4

Состав полимеров, полученных поликонденсацией *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном

№ опыта	Найдено в %					
	C		H		Cl	
	55,14	55,12	4,13	4,16	13,45	13,43
2	53,75	53,94	4,05	4,19	13,15	13,19
3	59,00	58,95	4,76	4,60	12,94	12,43
4	—		—		8,37	8,38
5						
10	57,16	56,92	4,22	4,10	12,97	13,12
12	62,21	62,15	4,37	4,43	11,75	11,85
13	67,43	67,70	4,55	4,63	8,25	8,16

смеси приводит к тому, что в результате взаимодействия бензола с растущей молекулой полимера образуются концевые нереакционноспособные группы

$$-P(C_6H_4Cl)-C_6H_5$$

и рост цепи вследствие этого прекращается, что приводит к уменьшению выхода полимера и понижению его молекулярного веса. Кроме того,

$$H\left(C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-P(C_6H_4Cl)-\right)_n \rightarrow$$

$$-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-PCl(C_6H_4Cl) + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$$

$$\rightarrow H\left(C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-P(C_6H_4Cl)-\right)_n-C_6H_4-$$

$$-CH_2CH_2-C_6H_4-P(C_6H_4Cl)-C_6H_5 + HCl$$

бензол может деструктировать образовавшийся полимер, что также приводит к понижению молекулярного веса полимера.

Полученные результаты показывают, что с повышением температуры и увеличением концентрации катализатора скорость реакции переарилирования возрастает быстрее, чем скорость реакции поликонденсации, и в получаемом полимере увеличивается доля фрагментов $—C_6H_4CH_2CH_2—$.

Следует отметить, что состав продуктов поликонденсации, полученных при постоянном соотношении реагирующих веществ, постоянной концентрации катализатора и постоянной температуре (150°), но при различной продолжительности реакции, остается практически постоянным.

Для выяснения влияния соотношения исходных веществ на выход, молекулярный вес и состав продуктов поликонденсации была проведена серия опытов, в которых температура была 200°, продолжительность реакции составляла 3 часа, концентрация катализатора была 30 мол.% от дифенилэтана, а соотношение *p*-хлорфенилдихлорфосфин : дифенилэтан изменялось от 1 : 1 до 1 : 2. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Поликонденсация *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном

№ опыта	Молярное соотношение *p*-хлорфенилдихлорфосфин: дифенилэтан	Выход полимера в % от теорет.	$\eta_{уд}/c$	Найдено в %		
				C	H	Cl
12	1 : 1	41,0	0,064	62,21	4,37	11,75
				62,15	4,43	11,85
14	1 : 1,25	55,8	0,036	63,24	4,74	10,09
				63,48	4,76	10,17
15	1 : 1,5	98,0	0,032	66,50	5,03	11,11
				66,38	5,00	10,89
16	1 : 2	81,0	0,029	70,19	5,21	9,50
				70,39	5,24	9,51

Из табл. 5 видно, что увеличение содержания дифенилэтана в реакционной смеси приводит к повышению выхода полимера и уменьшению его молекулярного веса. Увеличение выхода полимера при повышении содержания дифенилэтана в реакционной смеси объясняется тем, что в этом случае более полно реагирует *p*-хлорфенилдихлорфосфин, с одной стороны, а с другой — возрастает участие реакции переарилирования в процессе синтеза полимера. Подтверждением этого является повышение содержания углерода с увеличением содержания дифенилэтана в исходной смеси. Понижение молекулярного веса при повышении содержания дифенилэтана в реакционной смеси является вполне закономерным. Известно [16], что при избытке одного из компонентов реакционной системы молекулярный вес образующегося высокомолекулярного соединения тем меньше, чем больше этот избыток.

При рассмотрении результатов анализа обращает на себя внимание тот факт, что содержание хлора в полимере, как правило, немного превышает теоретическое содержание хлора в полимере, состоящем только из звеньев

$$—C_6H_4—CH_2CH_2—C_6H_4—P(C_6H_4Cl)—,$$

равное 10,99%, а содержание углерода ниже теоретического, равное 74,49%. Повышение содержания хлора объясняется, по нашему мнению, тем, что наряду со всеми указанными выше реакциями под влиянием хлористого алюминия происходит миграция хлора от одних молекул

p-хлорфенилдихлорфосфина к другим и к молекулам уже образовавшегося полимера. Реакции миграции галоида от одного органического соединения к другому в присутствии хлористого алюминия хорошо известны.

ВЫВОДЫ

1. Изучена поликонденсация *p*-хлорфенилдихлорфосфина с 1,2-дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия и определены основные закономерности процесса поликонденсации.

2. Замещение в бензоле атома водорода радикалом, содержащим фосфор, с образованием фосфоруглеродной связи приводит к дезактивации остальных атомов водорода бензольного кольца.

3. Процесс поликонденсации *p*-хлорфенилдихлорфосфина с дифенилэтаном осложнен процессами, протекающими по типу реакции переарилирования.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
12.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Cormack, Ам. пат. 2671077 (1954); C. A. 48, 6737 (1954).
2. W. Cormack, Ам. пат. 2671078—2671080 (1954); C. A. 48, 6738 (1954).
3. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и А. В. Харчевникова, ДАН 56, 169 (1947).
4. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 596.
5. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 359.
6. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 365.
7. Г. С. Колесников и В. В. Коршак, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1100.
8. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, М. А. Андреева и А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 114.
9. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 172.
10. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 375.
11. Г. С. Колесников, В. В. Коршак и Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 1478.
12. В. В. Коршак, Г. С. Колесников и Л. С. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 353.
13. B. Buchner, L. Lockart, J. Am. Chem. Soc. 73, 755 (1951).
14. А. Я. Якубович и Г. В. Моцарев, ЖОХ 23, 771 (1953).
15. В. В. Коршак и Г. С. Колесников, ДАН 70, 625 (1950).
16. С. Р. Рафиков, В. В. Коршак и Л. Н. Пинкина, ЖОХ 14, 1003 (1944).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. И. ШУЙКИН, М. И. ЧЕРКАШИН и Г. К. ГАЙВОРОНСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДИЦИКЛОПЕНТИЛА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Изучение каталитических превращений бициклических систем привело к установлению важных закономерностей. Так, Зелинский и Тиц [1] наблюдали расширение кольчатой системы дициклопентила в декалин при действии йодистоводородной кислоты на циклопентилциклопентанол. Одним из нас [2] было найдено, что 1,2-циклопентилциклопентанол под действием хлористого цинка дает Δ-9,10-окталин. Аналогичные результаты были получены Туровой-Поляк с сотрудниками [3] при дегидратации указанного выше спирта концентрированной фосфорной кислотой. Этим же авторам [3] удалось получить транс-декалин при действии $AlCl_3$ на дициклопентил. Эвентовой [4] было показано, что в присутствии платинированного угля при 310—320° дициклопентил подвергается гидрогенолизу с образованием сложной смеси углеводородов.

В настоящей работе мы исследовали поведение дициклопентила на платиновых катализаторах в условиях повышенных температуры и давления водорода. Оказалось, что в этих условиях дициклопентил претерпевает в основном изомеризацию в декалин с последующим дегидрированием в тетралин и нафталин:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дициклопентил был синтезирован по схеме:

Полученный углеводород был перегнан на колонке; он кипел при 55,5° (22 *мм*), 189° (753 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4642 и d_4^{20} 0,8650. По литературным данным, он имеет т. кип. 189—190° (750 *мм*); n_4^{20} 1,4640 и d_D^{20}0,8646 [5].

Опыты проводились в установке проточного типа [6] при 450° и давлении 20 *атм* в присутствии 0,5% Pt—Al_2O_3 и 0,5% Pt—ZrO_2, а также чистых Al_2O_3 и ZrO_2. Дициклопентил пропускался с объемной скоростью 0,5час$^{-1}$ при молярном отношении водорода к углеводороду 4 : 1. Полученные катализаты подвергались фракционированной разгонке на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок. Выделенные фракции характеризовались физическими константами, а состав их определялся химическими методами и снятием спектров комбинационного рассеяния. Анализ газа проводился в аппарате ВТИ. Свойства катализатов и состав газа представлены в табл. 1.

Вымораживанием из катализата было выделено 14,0 *г* нафталина, т. кип. 217—218,2° (748 *мм*), т. пл. 79,5—80°.

Как видно из полученных экспериментальных данных, основным направлением превращений дициклопентила в присутствии платинированного глинозема является изомеризация его в цис- и транс-декалины с последующим дегидрированием последних в тетралин и нафталин. Лишь в очень незначительной степени наблюдается образование парафиновых углеводородов. Платинированная двуокись циркония в меньшей степени проявляет способность к изомеризации дициклопентила в конденсирован-

Таблица 1

Свойства катализатов, полученных в превращениях дициклопентила при 450° и 20 *атм* давления водорода

№ опыта	Катализатор	Выход катализата в вес. %	Свойства катализата		Состав газа	
			n_D^{20}	d_4^{20}	H_2	C_nH_{2n+2}
1	0,5% $Pt-Al_2O_3$	87,8	1,5020	0,9067	99,6	0,4
2	0,5% $Pt-ZrO_2$	93,6	1,4898	0,8732	99,3	0,7
3	Al_2O_3	97,6	1,4675	0,8730	—	—
4	ZrO_2	98,4	1,4649	0,8678	—	—

Состав катализатов по фракциям представлен в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Свойства и состав фракций, выделенных из катализата, полученного в присутствии 0,5% $Pt-Al_2O_3$

№ по пор.	Температура кипения при 758 *мм* в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход в вес. % на катализат	Состав фракций
1	146,4—184	1,4272	0,7672	4,0	Парафиновые углеводороды
2	184—187	1,4823	0,8974	9,0	Дициклопентил, транс-декалин
3	187—198	1,4774	0,8822	6,7	цис-Декалин, дициклопентил
4	198—203,6	1,5247	0,9216	2,0	—
5	203,6—204,5	1,5400	0,9666	8,2	Тетралин
	Остаток, т. кип. 207—213° (757 *мм*)	1,5650	0,9929	5,0	—

Из катализата путем вымораживания было выделено 60,2 *г* нафталина, т. кип 217—218° (755 *мм*), т. пл. 80°.

Таблица 3

Свойства и состав фракций, выделенных из катализата, полученного в присутствии 0,5% $Pt-ZrO_2$

№ по пор.	Температура кипения при 19 *мм* в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход фракции в вес. % на катализат	Состав фракций
1	73—76	1,4620	0,8567	1,7	Дициклопентил, транс-декалин
2	76—78	1,4664	0,8688	13,8	
3	78—78,2	1,4650	0,8652	55,4	Дициклопентил
4	78,2—83,3	1,4664	0,8690	5,5	Дициклопентил, цис-декалин
5	91,6—92	1,5280	0,9505	5,1	Тетралин
	Остаток	—	—	1,2	—

ную систему декалина и не проявляет активности в отношении гидрогенолиза пентаметиленового цикла. Присутствие лишь в небольших количествах продуктов гидрогенолиза дициклопентила в случае применения в качестве катализатора платинированного глинозема поставило перед нами задачу выяснить влияние носителей на характер превращений этого углеводорода. С этой целью было проведено исследование превращений дициклопентила в присутствии чистых окиси алюминия и двуокиси циркония в тех же условиях. В результате разгонки полученных катализатов было установлено, что в обоих случаях они представляли собой непревращенный дициклопентил. Небольшой (2,8 *г*) высококипящий (> 225°) остаток катализата, полученного в контакте с Al_2O_3, исследовать не удалось.

ВЫВОДЫ

1. Дициклопентил при 450° и давлении 20 *атм* водорода в присутствии 0,5% Pt на Al_2O_3 и 0,5% Pt на ZrO_2 изомеризуется преимущественно в смесь цис и транс-декалинов с последующим дегидрированием их в тетралин и нафталин.

2. В тех же условиях чистые Al_2O_3 и ZrO_2 не проводят реакцию изомеризации дициклопентила.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский и И. Н. Тиц, Ber. 59, 2580 (1926).
2. Н. И. Шуйкин, Уч. зап. МГУ, вып. III, 197 (1934).
3. М. Б. Турова-Поляк, И. Е. Соснина и Е. Г. Трещова, ЖОХ 23, 1111 (1953).
4. М. С. Эвентова, Уч. зап. МГУ 71, 27 (1941).
5. Н. Д. Зелинский и Н. И. Шуйкин, ЖРХО 62, 1343 (1930).
6. Х. М. Миначев Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова, Е. Г. Трещова и Г. П. Юдкина, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 1067.

М. И. КАБАЧНИК и С. Т. ИОФФЕ

К ИЗУЧЕНИЮ ТАУТОМЕРИИ В АПРОТНЫХ СРЕДАХ

СООБЩЕНИЕ 1. ПРОТОЛИЗ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИНОТРИФЕНИЛКАРБИНОЛОМ

Следуя Гамметту [1], необходимо различать ионизацию и диссоциацию в растворах. Ионизация электронейтральной молекулы кислоты — это протолитическая реакция с растворителем, приведшая к образованию соответствующей соли лиония в виде ионной пары; диссоциация же последней на свободные (сольватированные) ионы — следующий этап, зависящий от диэлектрических свойств среды. По Измайлову [2], процесс диссоциации кислот состоит из следующих равновесных реакций: сольватации нейтральной молекулы кислоты, диссоциации сольвата с образованием сольватированных ионов и ассоциациии последних в ионные пары.

Кольтгоф и Брукенштейн [3] показали, что в среде с низкой диэлектрической постоянной существует равновесие:

$$HAc + B \underset{\text{ионизация}}{\overset{K_i}{\rightleftarrows}} BH^+Ac^- \underset{\text{диссоциация}}{\overset{K_d}{\rightleftarrows}} BH^+ + Ac^-$$

При этом более точное выражение для силы кислоты или основания дает константа ионизации (K_i), а не константа диссоциации (K_d) или обычная константа ионизации (K_a), равная произведению этих констант ($K_a = K_i K_d$).

Как показал один из нас, положение таутомерного равновесия веществ кислого характера ($HA_I \rightleftarrows HA_{II}$) зависит от относительной силы таутомерных форм, как кислот, в данной среде [4]. При этом за меру относительной силы может быть принята либо обычная константа ионизации (K_a), измеряемая в проводящих средах, например потенциометрическим методом, либо—в апротных средах— константа протолиза (K_p) таутомерных форм переносчиком протона *B*. Ранее нами был разработан общий потенциометрический способ определения констант таутомерного равновесия в проводящих средах [5]. Для распространения принципов этого метода на апротные среды целесообразно было воспользоваться индикаторным методом и перейти от измерения констант ионизации (K_a) к определению констант протолиза (K_p).

Как известно [6], индикаторный метод основан на способности индикатора, применяемого в относительно небольших концентрациях, «подстраиваться» к основному буферному равновесию. Так, при наличии буфера $HA + B \rightleftarrows [HB^+A^-] \rightleftarrows HB^+ + A^-$ и индикатора $HJ + B \rightleftarrows [HB^+J^-] \rightleftarrows HB^+ + J^-$ отношение $[J^-] / [HJ]$ определяется концентрацией ионов HB^+, задаваемой буфером. Таким образом, метод дает константу, зависящую также от диссоциации ионных пар, в которую входят константы и протолиза и диссоциации как кислоты, так и индикатора при основании *B*.

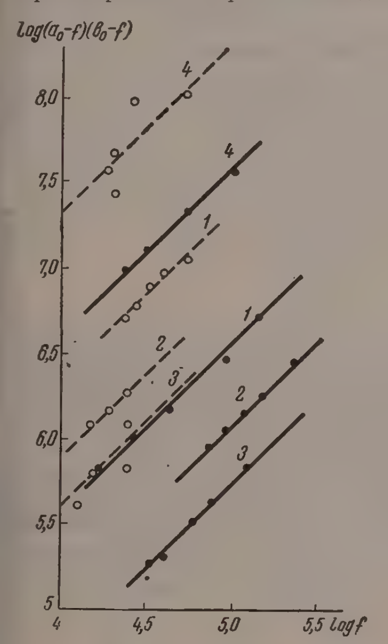
Однако таутомерное превращение ($HA_I \rightleftarrows HA_{II}$) не необходимо связано с диссоциа-

цией, но оно может осуществляться уже на стадии протолиза, так как именно на этой стадии образуется общий ион по схеме:

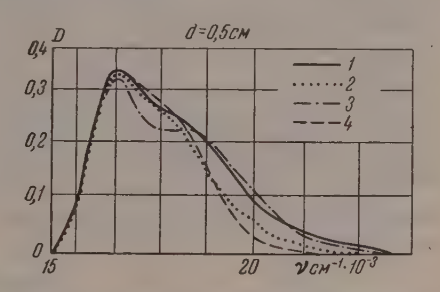
$$A_IH + B \rightleftarrows HB^+A^- \rightleftarrows A_{II}H + B$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HB^+ + A^-$$

Поэтому для определения относительной силы таутомерных кислот лучше пользоваться лишь одним основанием, которое одновременно будет играть роль и индикатора и переносчика протона. Отсюда первой ступенью исследования таутомерных равновесий в апротных средах, по необходимости, явилось изучение протолиза нетаутомерных кислот индикатором-основанием в отсутствие постороннего буфера.

Мы остановились на протолитической реакции карбоновых кислот с основанием кристаллического фиолетового в средах с низкой диэлектрической постоянной: бензоле (ДК-2,3) и хлорбензоле (ДК = 11). Индикатор-основание брался в стехиометрических отношениях, отвечающих 10—25% нейтрализации кислоты. Бесцветный раствор 0,005 *М* основания [7] добавлялся к раствору кислоты. Через 10—12 час. в бензоле или 2—3 часа в хлорбензоле, когда достигалась максимальная интенсивность окраски, определялась оптическая плотность растворов. При применении большого (100-кратного) избытка трихлоруксусной кислоты строились обычным способом градуировочные кривые, по которым затем определялась концентрация катионов красителя в исследуемых растворах.



Фиг. 1. Графическое определение n и pK_p кислоты в бензоле (·) и хлорбензоле (——о—): *1* — бензойная; *2* — уксусная; *3* — пропионовая; *4* — муравьиная кислоты



Фиг. 2. Спектр поглощения нитробензоата кристаллического фиолетового, растворенного в: *1* — в воде; *2* — в хлорбензоле; *3* — в бензоле; *4* — в 80%-ном этаноле

Протолитическая реакция основания-индикатора с кислотой может привести к образованию гидратированной ионной пары

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_3COH + RCOOH \rightleftarrows [(CH_3)_2NC_6H_4]_3\overset{+}{C} \cdot R\overset{-}{COO} \cdot H_2O$$

В этом случае константа протолиза выразится отношением

$$K_p = \frac{f}{(a_0 - f)(b_0 - f)}, \tag{1}$$

где f—концентрация окрашенных частиц; a_0 и b_0 —соответственно исходные концентрации кислоты и основания.

При частичной диссоциации гидратированных ионных пар константа выразится, как функция некоторой дробной степени f:

$$K_p = \frac{f^n}{(a_0 - f)(b_0 - f)}, \tag{2}$$

где $1 < n < 2$ или иначе:

$$\log(a_0 - f)(b_0 - f) = pK_p + n\log f, \tag{3}$$

что позволяет проводить графическое определение n и pK_p по колориметрическим данным. В наших опытах были исследованы бензойная, уксусная, пропионовая и муравьиная кислоты.

Как видно из фиг. 1, в координатах $\log f$ и $\log (a_0 - f)(b_0 - f)$ в большинстве случаев соблюдается хорошая линейная зависимость с $\mathrm{tg}\alpha = 1$. Лишь муравьиная кислота в хлорбензоле дала сильный разброс точек, и проведение прямой здесь носит условный характер.

В таблице приведены результаты вычисления (способ наименьших квадратов) показателя n и констант протолиза pK_p по экспериментальным данным по формуле (3).

Таблица

Значения n и pK_p для кислот в бензоле и хлорбензоле

Кислота	В бензоле		В хлорбензоле	
	n	pK_p	n	pK_p
Муравьиная	1,08	—2,42	(1,10)	(—2,96)
Бензойная	0,95	—1,79	0,96	—2,51
Уксусная	0,98	—1,24	1,00	—1,96
Пропионовая	1,03	—0,67	1,07	—1,27

Из приведенных данных видно, что показатель n во всех случаях в пределах ошибки опытов равен единице, из чего следует, что солеобразование основания кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбензоле с карбоновыми кислотами протекает в соответствии с формулой (1) с образованием гидратированной ионной пары (одна частица). Отметим при этом, что спектр поглощения нитробензоата кристаллического фиолетового в бензоле и хлорбензоле почти совпадает со спектром поглощения этого красителя в проводящих средах, где содержатся свободные ионы (фиг. 2).

При нанесении на график значений pK_p исследованных кислот в бензоле и хлорбензоле, в полном соответствии с уравнением Бренстеда, и в непроводящих средах получается линейная зависимость; тангенс угла наклона прямой практически равен единице.

Авторы весьма признательны Н. А. Измайлову за просмотр работы и ценные указания и И. В. Обреимову, в лаборатории которого были сняты спектры поглощения растворов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан колориметрический метод определения констант протолиза в апротных растворителях с низкой диэлектрической постоянной без применения специальных буферов.
2. В апротных растворителях с низкой диэлектрической постоянной реакция нейтрализации кислоты основанием приводит к образованию ионных пар, которые не диссоциируют. Значения n практически равны единице.
3. Соблюдение зависимости Бренстеда позволяет использовать константы протолиза, полученные описанным способом, для определения констант таутомерного равновесия в неводных средах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Hammett, Physical Organic Chemistry, 1940, стр. 52.
2. Н. А. Измайлов, ЖФХ 28, 2047 (1954).
3. I. M. Kolthoff, S. Bruckenstein, J. Am. Chem. Soc. 73, 1 (1956).
4. М. И. Кабачник, ДАН 83, 407, 859 (1952).
5. М. И. Кабачник и С. Т. Иоффе, ДАН 91, 833 (1953).
6. V. K. LaMer, H. C. Downes, Chem. Rev. 13, 47 (1933).
7. E. Noelting, J. Saas, Ber. 46, 952 (1913).

И. Н. НАЗАРОВ, А. А. АХРЕМ и А. В. КАМЕРНИЦКИЙ

СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ. РЕАКЦИИ 2-МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНОНА

В связи с нашими исследованиями, посвященными введению окисленных боковых цепей в циклические соединения [1], представляло большой интерес изучение в этом ряду стереохимии циангидринного и ацетиленового синтезов и реакции Гриньяра. В качестве объекта исследования был выбран 2-метилциклогексанон (I), который при присоединении по карбонильной группе может образовывать два геометрических изомера третичных спиртов *.

В литературе почти не имеется указаний на возможность стереоспецифичного протекания указанных реакций с подобными кетонами, если не считать восстановления их металлами или комплексными гидридами металлов [2]. При конденсации кетона (I) с ацетиленом в жидком аммиаке образуется смесь ацетиленовых спиртов с преобладанием жидкого изомера [3], конфигурация которого не установлена. Реакция метилмагниййодида с этиловым эфиром циклогексанонкарбоновой-4 кислоты избирательно приводит к эфиру транс-1-метилциклогексанолкарбоновой-4 кислоты [4], а при взаимодействии метилмагниййодида с 2-хлорциклогексаноном образуется транс-2-хлор-1-метилциклогексанол [5]. Однако при восстановлении кетона (I) как натрием [6], так и комплексными гидридами металлов [7] входящий заместитель (в данном случае водород) преимущественно располагается в цис-положении к имеющемуся заместителю.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами было осуществлено омыление описанной ранее [8] смеси цис- и транс-1-циано-2-метилциклогексанолов (II + III) уксусной и соляной кислотами, и полученная смесь цис- и транс-2-метилциклогексанолкарбоновых кислот ** [(IV) с т. пл. 110,5—111° и (V) с т. пл. 94,5—95°] разделена путем хроматографирования на окиси алюминия. Таким путем установлено, что соотношение цис- и транс-1-циано-2-метилциклогексанолов [(II) с т. пл. 53—54° и (III) жидкость], образующихся при взаимодействии кетона (I) с ацетонциангидрином, составляет 4 : 1.

Конденсация кетона (I) с ацетиленом под давлением (7 *атм*) в сухом эфире с добавкой этанола в присутствии порошкообразного едкого кали (10 час.) привела к смеси цис- и транс-1-этинил-2-метилциклогексанолов (VI) и (VII) с выходом 86%, из которой вымораживанием был выделен цис-спирт (VI) с т. пл. 56—57°. Дальнейшим разделением смеси определено, что соотношение цис- и транс-1-этинил-2-метилциклогексанолов (VI) и (VII) составляет 3 : 2.

(I) → (II) R=CN + (III) R=CN → (IV) + (V)

(VI) R=C≡CH (VII) R=C≡CH

(VIII) R=CH_3 (IX) R=CH_3

При окислении цис-спирта (VI) перманганатом калия получена цис-оксикислота (IV) с т. пл. 110,5—111°, а при окислении транс-спирта [(VII) жидкость] получена транс-оксикислота (V) с т. пл. 94,5—95°. Таким образом показано, что и циангидринный и ацетиленовый синтез с 2-метилциклогексаноном (I) протекают пространственно избирательно с преобладанием в смеси продуктов цис-присоединения по карбонильной группе.

С целью сравнения была осуществлена реакция Гриньяра между метилмагниййодидом и кетоном (I) в обычных условиях. При этом с выходом 92% получена смесь цис- и транс-1,2-диметилциклогексанолов (VIII) и (IX) с т. кип. 58—61° (11 мм); n_D^{20} 1,4608. Из 45 *мл* такой смеси с добавкой 10 *мл* исходного кетона (I) и 15 *мл* высококипящего н.-октилового спирта после разгонки на колонке эффективностью в 35 теоретических тарелок получено 7 *мл* цис-1,2-диметилциклогексанола (VIII) с т. кип. 74,5° (15,5 *мм*); n_D^{20} 1,4645, т. пл. 22—23° и 24 *мл* транс-1,2-диметилциклогексанола (IX) с т. кип. 61° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4619 и т. пл. 11—13° [9]. Кривая разгонки (фигура) показывает, что соотношение цис- и транс-спиртов (VIII) и (IX) в этом случае равно 1 : 3.

* Конфигурация везде обозначается по входящему заместителю.

** Конфигурация полученных соединений доказана сведением их к известной [9] паре цис- и транс-1,2-диметилциклогексанолов. Подробное описание экспериментов будет опубликовано позднее.

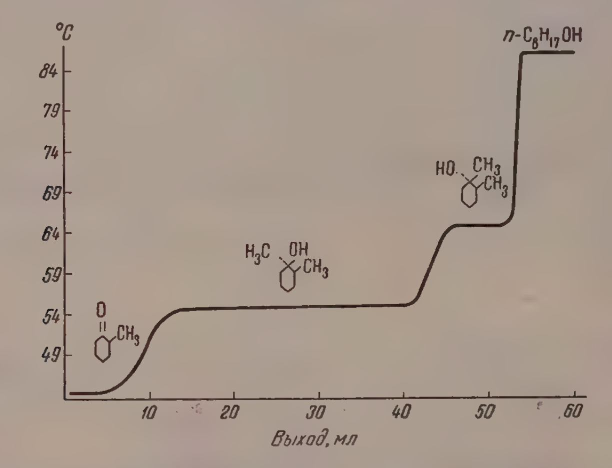
Таким образом, нами установлено, что реакция между 2-метилциклогексаноном [1] и метилмагниййодидом также протекает пространственно избирательно, однако ее направленность обратная той, которая наблюдается в случае циангидринного и ацетиленового синтезов и восстановления кетогруппы (таблица).

Таблица

Пространственная направленность реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе 2-метилциклогексанона

Реагент	Входящий заместитель	Состав полученной смеси в %		Литературная ссылка
		цис-форма	транс-форма	
Na в спирте	H	97—99	1—3	[6]
$(CH_3)_2C(OH)CN$	$C\equiv N$	80	20	—
$LiAlH_4$	H	64	36	[7]
$CH\equiv CH$	$C\equiv CH$	60	40	—
CH_3MgJ	CH_3	25	75	—

Аналогичное положение наблюдается в ряду 17а-кето-D-гомостероидов (X), где, как установлено [10], взаимодействие кетонов (X) с метилмагнийгалогенидами приводит исключительно к 17а-α-окси-D-гомостероидам, в то время как при восста-



новлении кетонов (X) боргидридом натрия [11] и в ацетиленовом синтезе [12] образуются главным образом 17а β-окси-*D*-гомостероиды.

Можно предположить, что обратная по сравнению с циангидринным и ацетиленовым синтезами пространственная направленность реакции Гриньяра в случае шести-

H H O CH_3

членных циклических кетонов объясняется большей зависимостью последней от пространственных затруднений, создаваемых аксиальными водородными атомами в положении 3 к кетогруппе.

ВЫВОДЫ

1. Изучена стереохимия реакций присоединения по карбонильной группе 2-метилциклогексанона синильной кислоты, ацетилена и метилмагнийиодида.

2. Соотношение образующихся при этих реакциях цис- и трансизомеров различно.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

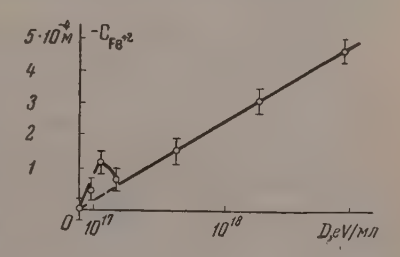
1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, ЖОХ 26, 1186 (1956).
2. N. G. Gaylord, Reduction with complex metal hydrides, N. Y., 1956.
3. J. D. Billimoria, J. Chem. Soc. 1953, 2626.
4. W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 1904, 85, 654.
5. P. D. Bartlett, R. H. Rosenwald, J. Am. Chem. Soc. 56, 1990 (1934).
6. P. Anziani, R. Cornubert, Bull. 12, 359 (1945).
7. D. S. Noyce, D. B. Denney, J. Am. Chem. Soc. 72, 5743 (1950).
8. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, ЖОХ 25, 1345 (1955).
9. G. Chiurdoglu, Bull. Soc. chim. Belg. 47, 241 (1938).
10. L. Ružicka, N. Wahba, P. T. Herzig, Chem. Ber. 85, 491 (1952); H. Heusser, N. Wahba, F. Winternitz, Helv. 37, 1052 (1954).
11. H. Heusser, P. T. Herzig, A. Fürst, P. A. Plattner, Helv. 33, 1093 (1950).
12. R. M. Dodson, P. B. Sollman, B. Riegel, J. Am. Chem. Soc. 75, 5132 (1953).

Б. В. ЭРШЛЕР и В. Г. ФИРСОВ

О РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В ранее опубликованных работах [1—4] было найдено неожиданное увеличение скорости окисления двувалентного железа под действием γ-излучения в присутствии растворенного кислорода при увеличении концентрации Fe^{2+} и кислоты — H_2SO_4, HCl, H_3PO_4. Предел скорости окисления, равный 63 *г-экв* на 100 eV поглощенной энергии, достигался в 12 *мМ* растворе соли Мора при концентрации кислоты, бóльшей 4 *г-экв/л*. В среде без кислорода скорость окисления увеличивалась слабее, достигая 7,5 *г-экв* на 100 eV. Полученные результаты объяснялись участием в реакции окисления возбужденных молекул воды, могущих передавать энергию растворенному кислороду, связанному в комплекс с ионами железа.

Если предположить, что в реакции участвует растворенный кислород, то следовало ожидать, что повышение давления кислорода во время облучения должно было бы увеличивать скорость окисления, тогда как подобный эффект отсутствует [2]. Влияние концентрации кислоты также не может быть объяснено прямым участием возбужденных молекул. Необычна также скорость окисления Fe^{2+} в 0,8 *N* H_2SO_4 в отсутствие растворенного кислорода — ~4, тогда как в ряде исследований найдено значение ~8. Определение зависимости выхода ионов Fe^{3+} от кислотности, проведенное некоторыми авторами [5—7] с применением спектрофотометрического метода анализа, показало, что выход трехвалентного железа не зависит от концентрации железа (1—18 *мМ*) и кислоты (до 5 *N*). Работы этих исследователей ставили под сомнение вопрос о существовании эффекта увеличения скорости окисления двувалентного железа, хотя он был обнаружен при помощи другого метода контроля величины химического превращения в растворе (определение убыли Fe^{2+}) [8]. Все это делало весьма желательным постановку серии опытов для уточнения условий возникновения этого эффекта.



Окисление Fe^{2+} при интенсивности излучения 15,3 *р/сек*

В настоящей работе приводятся более подробные данные относительно зависимости скорости окисления двувалентного железа в присутствии растворенного кислорода от продолжительности выдерживания растворов в контакте с кислородом и интенсивности излучения. Было найдено, что при малых мощностях дозы (⩽15 *р/сек*) величина эффекта в растворах, подвергшихся предварительному насыщению кислородом, по-видимому, превышает величину, могущую быть обусловленной загрязнениями и ошибками титрования, но остается весьма малой и плохо воспроизводимой. Необходимо отметить, что эффект прослеживается в пределах окисления 1—2% всего количества Fe^{2+}; точность опыта невысока и *G* повышенной скорости окисления определяется с ошибкой в 30—40%.

В свежеприготовленных растворах эффект отсутствует. В связи с этим все опыты в настоящей работе производились с предварительным выдерживанием растворов перед облучением в атмосфере кислорода. На фигуре графически представлены результаты одной из серий опытов. Раствор соли Мора в серной кислоте (концентрация H_2SO_4 4 *г-экв/л*) выдерживался под давлением кислорода в 1—2 *атм* в течение 170 час.

Кривая *1* соответствует окислению Fe^{2+} с $G = 15,5$, кривая *2* — получена экспериментально и начальный выход $G = 58—112$ *г-экв*/100 *eV*. Как видно, кривая *2* имеет максимум, после чего сливается с кривой *1* и окисление идет обычным порядком.

Попытки обнаружения эффекта при больших интенсивностях излучения (до 350 *р/сек*) были безрезультатны. Изменение концентрации Fe^{2+} (1,0—22,6 *мМ*), концентрации H_2SO_4 (до 5,13 *N*), интенсивности излучения (120—350 *р/сек*), давления насыщающего кислорода до 8—11 *атм*, продолжительности предварительного выдерживания раствора под давлением кислорода 1 *атм* и 0,2 *атм* до 75 час. приводили к скорости окисления железа в начальном участке $G = 15,5$ *г-экв*/100 *eV*. Одновременно было найдено, что скорость окисления в области кривой, где кислород полностью израсходован, $G = 7,9 \pm 0,4$. Отношение скоростей равно $1,97 \pm 0,09$, что находится в хорошем согласии с другими исследованиями [9—12]. Заметим, что скорости окисления Fe^{2+} $G = 4$ в этих эспериментах нами не наблюдались.

Величина эффекта повышенного окисления (длительность по оси абсцисс), по нашим данным, зависит от продолжительности предварительного выдерживания растворов в контакте с кислородом или воздухом. Таким образом, при воздействии достаточно интенсивного γ-излучения (1 ∼15 *р/сек*) эффект увеличения скорости окисления Fe^{2+} мало устойчив и может наблюдаться только при условии длительного насыщения раствора кислородом.

Под действием ультрафиолетового излучения окисление Fe^{2+} происходит с различной скоростью в зависимости от концентрации кислоты в растворе [13], причем характер кривых окисления подобен описанным выше. Можно думать, что плохо воспроизводимый малый эффект под действием γ-излучения малой интенсивности обусловлен примесью ультрафиолетового излучения. Кроме того, возможно, что γ-облучение приводит к разложению комплекса (с возвращением в раствор O_2 и ионов Fe^{2+}, что обуславливает спад кривой *2* и отсутствие эффекта при больших интенсивностях), тогда как ультрафиолетовое излучение не оказывает такого влияния.

ВЫВОДЫ

Исследован выход окисления (*G*) водных растворов двувалентного железа в зависимости от ряда факторов. Установлены ограничения и оценена точность определения эффекта повышения *G*.

Поступило
20.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и А. И. Чернова, Сб. работ по радиационной химии, стр. 79—84.
2. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и Е. В. Барелко, Усп. хим. 5, 584 (1955).
3. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и Е. В. Барелко, Сессия АН по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 41.
4. М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и Е. В. Барелко, ДАН **103**, 651 (1955).
5. N. Miller, M. H. Back, J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 52, 644 (1955).
6. G. A. R. Johnson, там же 52, 645 (1955).
7. H. Le Bail, J. Sutton, там же 53, 430 (1956).
8. М. А. Проскурнин, Сенсибилизация радиолитических реакций в растворе, Докторская диссертация, М., 1956.
9. T. Rigg, G. S ein, J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A211, 375 (1952).
10. H. A. Schwarz, J. P. Losee, A. O. Allen, J. Am. Chem. Soc. 76, 4693 (1954).
11. N. F. Barr, C. J. King, J. Am. Chem. Soc. 76, 5565 (1954).
12. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, J. Chem. Phys. 21, 880 (1953).
13. В. Д. Орехов, А. И. Чернова и М. А. Проскурнин, ЖФХ **31**, 673 (1957).

И. Н. НАЗАРОВ, Г. В. АЛЕКСАНДРОВА и А. А. АХРЕМ

ВВЕДЕНИЕ ОКСИАЦЕТОНОВОЙ, ГЛИЦЕРИНОВОЙ И ДИОКСИКАРБОНОВОЙ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ В ПРОИЗВОДНЫЕ ЦИС- И ТРАНС-ДЕКАЛИНОВ

Настоящая работа посвящена изучению превращения транс-1-этинил-1-декалолов (I) А и (I)Б, цис-1-этинил-1-декалола (I) В и их ацетатов (II) [1] в соединения с оксиацетоновой, глицериновой и диоксикарбоновой боковыми цепями, характерными для кортикостероидов, при помощи дибромкетольного и глицидного методов, разработанных нами ранее [2], и исследованию стереохимии полученных веществ.

Дибромкетольный метод построения диоксикарбоновой и глицериновой боковых цепей состоит в присоединении двух молекул бромноватистой кислоты к ацетатам ацетиленовых спиртов (II)[2] с образованием ацетатов 1-дибромацетил-1-декалолов (III), которые под влиянием гидрата окиси бария претерпевают внутримолекулярную перегруппировку, типа перегруппировки Фаворского [2,4], в 1-оксидекалилгликолевые кислоты (IV).

C≡CH, –OH (I) А,Б,В —$(CH_3CO)_2O$→ C≡CH, –$OCOCH_3$ (II) А,Б,В —2HOBr→ $COCHBr_2$, –$OCOCH_3$ (III) А,Б,В —$Ba(OH)_2$→

CH(OH)COOH, –OH (IV) А,А',Б,Б',В —CH_2N_2→ CH(OH)$COOCH_3$, –OH (V) А,А',Б,Б',В —$LiAlH_4$→ CH(OH)CH_2OH, –OH (VI) А,А',Б,Б',В

Восстановлением алюмогидридом лития метиловые эфиры этих кислот (V) превращены в 1-оксидекалилгликоли (VI). Перегруппировка ацетатов дибромкетолов транс-декалинового ряда (III)А и (III)Б при омылении не является стереоспецифичной и проходит в обоих возможных направлениях, давая в каждом случае по две индивидуальные диоксикислоты: (IV) А с т. кип. 190—191°, (IV) А′с т. пл. 164—165°, (IV) Б с т. пл. 138—139° (IV)Б′ с т. пл. 175—175,5°. В отличие от дибромкетолов транс-ряда омыление дибромкетола цис-декалинового ряда (III)В гидратом окиси бария проходит пространственно избирательно, и при этом образуется лишь один изомер цис-1-оксидекалилгликолевой кислоты (IV) В с т. пл. 155—156°. Метиловые эфиры (V) получены с количественным выходом при обработке диоксикислот (IV) эфирным раствором диазометана. Таким образом были синтезированы пять из шести теоретически возможных пространственных изомеров цис- и транс-1-оксидекалилгликолевых кислот (IV). При восстановлении их метиловых эфиров алюмогидридом лития получены пять стереоизомерных 1-оксидекалилгликолей: (VI) А с т. пл. 117—118°, (VI) А′с т. пл. 119—120°, (VI) Б с т. пл. 92—93°, (VI) Б′с т. пл. 158—159° и (VI) В с т. пл. 109—110°.

Глицидный метод введения глицериновой боковой цепи включает гидрирование 1-этинил-1-декалолов(I) в 1-винил-1-декалолы (VII) [5], окисление последних в 1-оксидекалилэтиленоксиды (VIII) и гидролиз их в описанные выше 1-оксидекалилгликоли (VI)

C≡CH, –OH (I) А,Б,В —H_2, Pd/$CaCO_3$→ CH=CH_2, –OH (VII) А,Б,В —CH_3CO_3H→ CH–CH_2 (–O–), –OH (VIII) А,Б,В,В' —H_2O→ CH(OH)CH_2OH, –OH (VI) А,Б,В,В'

Окисление перуксусной кислотой в хлороформе виниловых спиртов транс-декалинового ряда (VII)А и (VII)Б проходит пространственно избирательно и ведет в каждом случае к образованию только одного глицида (VIII)А с т. пл. 116—117° и (VIII)Б с т. пл. 112—114°, в то время как окисление винилового спирта цис-декалинового ряда (VII)В не является стереоспецифичным и при этом образуются оба возможных стереоизомерных глицида в соотношении 1 : 1 [(VIII)В с т. пл. 100—101° и (VIII)В′ с т. пл. 90—91°]. Действием разбавленной уксусной кислоты на глициды (VIII) получены описанные выше триолы (VI)А, (VI)Б и (VI)В и цис-триол (VI) В′ с т. пл. 115—117°. Таким образом, применяя дибромкетольный и глицидный методы, удалось синтезировать все шесть теоретически возможных пространственных изомеров цис- и транс-1-оксидекалилгликолей (VI), отвечающих 1-этинил-1-декалолам (I).

При кипячении транс-глицидов (VIII)А и (VIII)Б с избытком уксусного ангидрида [6] образуются триацетаты (IX)А с т. кип. 140—144° (1 *мм*) (n_D^{23} 1,4782) и (IX) Б, омыление которых раствором поташа в водном метаноле также привело к образованию описанных выше триолов (VI)А и (VI)Б.

CH–CH_2 (–O–), –OH, H, H (VIII) А,Б —$(CH_3CO)_2O$→ CH_2OCOCH_3, $CHOCOCH_3$, –$OCOCH_3$, H, H (IX) А,Б —H_2O→ CH(OH)CH_2OH, –OH, H, H (VI) А,Б

С целью определения конфигурации гидроксилов в боковой цепи были предприняты попытки получить ацетонаты [7] 1-оксидекалилгликолевых кислот. Только из кислоты (IV)А с т. пл. 190—191° удалось получить ацетонат (X) с т. пл. 124—125°, что указывает, по всей вероятности, на сближенное пространственное расположение гидроксильных групп в этой кислоте.

(IV) A —$(CH_3)_2CO$, $CuSO_4$→ (X)

При изучении присоединения бромноватистой кислоты к ацетатам 1-винил-1-декалолов (XI)А с т. кип. 100 — 102° (3 *мм*), ($n_D^{16,5}$ 1,4815); (XI)Б с т. кип. 102—104° (3 *мм*) ($n_D^{16,5}$ 1,4882) и (XI)В с т. кип. 97—99° (1 *мм*) (n_D^{20} 1,4862) оказалось, что все три изомера ведут себя в этой реакции различно.

(II)А,Б —H_2, $Pd/CaCO_3$→ (XI)А,Б —HOBr→ (XII)Б; (XIII)Б

(II)В —H_2, $Pd/CaCO_3$→ (XI)В —HOBr→ (XIV) + (XII)В

Ацетат (XI)Б гладко присоединяет одну молекулу бромноватистой кислоты, и при этом образуется кристаллический ацетат бромгидрина (XII)Б с т. пл. 140—141°, в то время как из ацетата (XI)А в этих условиях получается масло, разлагавшееся при перегонке в вакууме. При реакции ацетата цис-1-винил-1-декалола (XI)В с бромноватистой кислотой в качестве главного продукта был выделен транс-α-декалон (XIV) и лишь небольшое количество кристаллического вещества с т. пл. 137—139°, близкого по анализу к ацетату бромгидрина (XII)В. Многочисленные попытки окислить бромгидрин (XII)Б в соответствующий α-бромкетол (XIII)Б, а также заменить в нем бром на гидроксильную или ацетоксильную группу успеха не имели: во всех случаях бромгидрин (XII)Б возвращался из реакции неизмененным.

Отмеченная ранее [1] большая пространственная затрудненность боковой цепи в транс-1-этинил-1-декалоле (I)Б, по сравнению с ацетиленовым спиртом (I)А, наблюдавшаяся, например, в реакциях гидратации, в данной работе нашла дополнительное подтверждение. Это проявляется в более затрудненном омылении дибромкетола (III)Б, в неспособности к образованию ацетонатов диоксикислот (IV)Б и (IV)Б′, в худших результатах окисления винилового спирта (VII)Б в глицид (VIII)Б и, наконец, в невозможности осуществить окисление гидрокисльной группы в бромгидрине (XII)Б и замену атома брома в нем на окси- или ацетокси-группу.

ВЫВОДЫ

1. Изучены дибромкетольный и глицидный методы введения глицериновой и диоксикарбоновой боковых цепей в молекулу цис- и транс-α-декалонов.

2. Выделено шесть пространственных изомеров цис- и транс-1-оксидекалилгликолей (VI), четыре изомерных оксидекалилэтиленоксида (XIII) и пять стереоизомерных оксидекалилгликолевых кислот (IV).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 25.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Г. В. Александрова и А. А. Ахрем, ДАН 119, № 4 (1958)
2. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, ЖОХ 26, 1186 (1956).
3. L. E. Coles, W. H. Linnell и др., J. Chem. Soc. 1954, 2617.
4. А. Е. Фаворский, J. prakt. Chem. (2) 88, 658 (1913).
5. И. Н. Назаров и др., Изв. АН СССР, ОХН 1946, 305.
6. H. Rupe, W. Messner и др., Helv. 11, 449 (1928).
7. R. B. Woodward, F. Sondheimer и др., J. Am. Chem. Soc. 74, 4223 (1952).

В. В. КОРШАК и С. В. ВИНОГРАДОВА

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 12. ПОЛИЭФИРЫ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ И ИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ И ДВУХАТОМНЫХ ФЕНОЛОВ*

С целью изучения влияния строения исходных веществ на физические свойства полиэфиров были синтезированы и исследованы полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот и двухатомных фенолов различного строения. В таблице приведены данные об этих полиэфирах. Все полиэфиры, за исключением полиэфиров *о*, *о'*-диоксидифенила были получены проведением поликонденсации в растворе динила в токе азота при постепенном подъеме температуры от 120 до 230°. Полиэфиры *о*, *о'*-диоксифенила были синтезированы в расплаве. В качестве исходных веществ для синтеза полиэфиров применялись хлорангидриды терефталевой или изофталевой кислот и соответствующие диолы.

Как видно из таблицы, температуры размягчения полиэфиров сильно зависят от строения полимерной цепи. Наибольшей температурой размягчения обладает полиэфир гидрохинона и терефталевой кислоты, который в капилляре не плавится до 500°, приобретая лишь при высоких температурах кремоватую окраску. Термомеханическая кривая этого образца показывает, что до 360° этот полиэфир не испытывает деформации, т. е. его температуры стеклования и размягчения лежат в области более высоких температур. Полиэфир гидрохинона с изофталевой кислотой обладает уже меньшей температурой размягчения, однако она еще довольно высока. Термомеханическая кривая этого полимера показывает, что начало его деформации лежит ~350°.

Температура размягчения полиэфира зависит и от взаимного расположения функциональных групп в гликоле. Так, полиэфиры резорцина с терефталевой и изофталевой кислотами размягчаются значительно ниже соответствующих полиэфиров гидрохинона. Следовательно, и в случае полиэфиров, цепь которых построена только из ароматических звеньев и сложноэфирных групп, мы наблюдаем ту же закономерность, что и для полиэфиров ароматических дикарбоновых кислот и алифатических гликолей. Полиэфиры кислот и диолов, имеющие функциональные группы в пара-положении, имеют более высокие температуры размягчения, чем полиэфиры исходных компонентов, у которых функциональные группы находятся в мета-положении. Характерным для полиэфиров резорцина является то, что после расплавления в капилляре они остаются прозрачными.

Нами были синтезированы также полиэфиры *p,p'*-диоксидифенилпропана с терефталевой и изофталевой кислотами. Температуры размягчения этих полиэфиров, определенные в капилляре, составляют 350 и 275° соответственно. Температуры стеклования лежат: у полиэфира изофталевой 200°, у полиэфира терефталевой выше 300°. Степени кристалличности этих полимеров невелики, всего лишь ~10%, т. е. полиэфиры почти аморфны. Полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот с *p,p'*-диоксигексафенилксилолом представляют собой порошки, остающиеся прозрачными после расплавления в капилляре. Температура стеклования первого полиэфира ~200°, второго ~120°. Полиэфиры *p,p'*-диоксигексафенилксилола имеют значительно более низкие температуры размягчения, чем полиэфиры *p,p'*-диоксидифенилпропана, несмотря на наличие в их молекуле большого числа ароматических ядер. Это, по-видимому, связано с более сильным нарушением плотности упаковки полимерных цепей из-за большого числа объемистых фенильных групп.

Весьма высокие температуры размягчения свойственны полиэфирам диоксинафталинов. Так, полиэфиры 1,6- и 1,5-диоксинафталинов не удалось расплавить без разложения. Для выяснения влияния на температуры размягчения полиэфира наличия в остатках диола ароматического ядра целесообразно сопоставить между собой ряд полиэфиров. А именно, полиэфиры терефталевой кислоты с гидрохиноном (т. разм. >500°), транс-(т. разм. 312°) и цис-хинитом (т. разм. 205°). *о*-ксилиленгликолем (т. разм. 95°), бутандиолом-1,4 (т. разм. 222°). Сопоставление показывает, что при одном и том же числе атомов углерода между гидроксильными группами в гликоле температуры размягчения полиэфиров терефталевой кислоты заметно отличаются друг от друга в зависимости от строения гликоля. Температуры размягчения полиэфиров увеличиваются в ряду диолов следующим образом: гидрохинон>транс-хинит>бутандиол-1,4 >цис-хинит>*о*-оксилиленгликоль. Наиболее сильно снижается температура размягчения у ароматического гликоля, функциональные группы которого находятся в орто-положении и удалены от ароматического ядра на метиленовую группу. Кроме того, в отличие от непрозрачных полиэфиров гидрохинона, транс-хинита, бутандиола-1,4 полиэфир *о*-ксилиленгликоля представляет собой прозрачное, аморфное вещество.

Как видно из таблицы, полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот с ароматическими диолами весьма плохо растворимы в бензоле, дихлорэтане, крезоле. Из некоторых полиэфиров, например из полиэфиров *p,p'*-диоксидифенилпропана, были приготовлены прозрачные, несколько окрашенные пленки из расплава в атмосфере

* В экспериментальной работе принимали участие лаборанты В. С. Артемова и Д. Т. Морозова.

Таблица

Структурная единица полиэфира	Т. разм. полиэфиров в °C (определена в капилляре)	Растворимость в г/л: в бензоле	Растворимость в г/л: в дихлорэтане	$\eta_{уд}$ 0,5%-ного раствора полиэфира в крезоле	Кристалличность в %	Внешний вид полиэфира и примечания
$-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	До 500° не плавится	0	0	В крезоле не растворяется	>90	Порошок белого цвета
$-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	~320*	0	0,7	То же	~90	» » »
$-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	270—285	—	0,7	» »	~70	Порошок белого цвета. После расплавления в капилляре остается прозрачным
$-O-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	230—245**	0,6	1,1	» »	<50	То же
$-O-C_6H_4-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	172—175	—	—	0,11	0	Твердый, прозрачный, коричневатого цвета. Из расплава дает длинные нити
$-O-C_6H_4-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	158—160	—	—	0,11		То же
$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	~350 с потемнением	0,6	1,4	Полностью не растворяется	~10	Порошок белого цвета. После расплавления в капилляре остается прозрачным

$-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	275—285	—	2,1****	0,25***	~10	То же
$-O-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	220—245	—	0,4	Не растворяется	~20	» »
$-O-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-C_6H_4-C(C_6H_5)_2-C_6H_4-OOC-C_6H_4-CO-$	157—170	—	—	0,07	0	Порошок кремоватого цвета. После расплавления в капилляре остается прозрачным
$-O-C_{10}H_6-OOC-C_6H_4-CO-$	230—265	—	—	0,05		Порошок, светло-желтого цвета. После расплавления в капилляре остается прозрачным
$-O-C_{10}H_6-OOC-C_6H_4-CO-$	188—210	—	—	0,07		То же
$-O-C_{10}H_6-OOC-C_6H_4-CO-$; $-O-C_{10}H_6-OOC-C_6H_4-CO-$; $-O-C_{10}H_6-OOC-C_6H_4-CO$	Не плавятся до 500*****	—	—	—		Порошки желтого цвета

* Точно определить температуру размягчения трудно, так как у 300° полимер сильно темнеет.

** При 230—245° — плавится, но расплав очень густой, что вообще свойственно и другим полиэфирам таблицы.

*** Молекулярный вес полиэфира с удельной вязкостью 0,195, определенный изопиестическим методом, равен 29 000.

**** Растворимость определена для образца удельной вязкости 0,195.

***** Полиэфир при ~300° начинает несколько спекаться, с 350° — темнеет; потемнение возрастает с ростом температуры; при 500° полимер черного цвета.

азота. Как показали механические испытания, эти пленки обладают незначительным относительным удлинением (3—8%), которое не намного увеличивается с ростом температуры. Однако прочность на разрыв этих пленок при комнатной температуре неплохая и составляет 620 *кг/см²*.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам лабораторий, руководимых Г. Л. Слонимским и А. И. Китайгородским, за проведение механического и рентгенографического исследования полимеров, а также Е. С. Кронгауз за предоставление *p,p′*-диоксигексафенилксилола.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы полиэфиры терефталевой и изофталевой кислот и двухатомных фенолов.
2. Обсужден вопрос о влиянии строения исходных компонентов на свойства полиэфира.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.XII.1957

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. С. СУЛТАНОВ и М. Ф. АБИДОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ МЕЗИТИЛА НА МЕДНОМ И ЦИНК-МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ранее было установлено [1], что цинк обладает редким свойством катализировать реакцию восстановления при атмосферном давлении связи C=O, не затрагивая связи C=C. В согласии с этим, аллиловый спирт на этом катализаторе восстанавливается не непосредственно, а через промежуточное образование пропионового альдегида [2]. Цинк-медный катализатор в данной реакции ведет себя аналогично. Поэтому можно было предположить, что, подобно цинковому, он будет избирательно гидрировать карбонильную связь в присутствии этиленовой.

В этой связи в настоящем сообщении изучалось восстановление окиси мезитила на цинк-медном катализаторе, который готовился выщелачиванием сплава Al—Cu—Zn (50 : 33 : 17) и последующей промывкой водой. Реакция проводилась в проточных условиях. Более подробно методика опыта и способ приготовления катализатора описаны в работе [1]. В полученном катализате определялось содержание карбонильных соединений оксимным методом и непредельных — по расходу водорода на гидрирование навески продукта в присутствии скелетного никелевого катализатора в 96%-ном этаноле при 20°. Карбонильная группа в этих условиях не восстанавливается.

Таблица 1

№ опыта	Температура в °C	Определено в катализате в %		Состав катализата в %			
		кетонов *	непредельных *	окись мезитила	2-метил-2-пентенол-4	метилизобутилкетон	метилизобутилкарбинол
1	75	40,0	100,0	39	58	0	0
2	87	19,2	100,0	19	78	0	0
3	100	16,5	100,0	16	80	0	0
4	125	23,0	93,0	15	73	7	0
5	150	37,4	79,0	16	60	20	0
6	175	50,0	7,0	0	7	48	41

* Считая на окись мезитила.

Как видно из табл. 1 и фиг. 1, при 75—100° непредельность катализата не изменяется, а гидрируется только карбонильная группа:

$$(CH_3)_2C=CHCOCH_3 \xrightarrow[Zn-Cu]{+H_2} (CH_3)_2C=CHCHOHCH_3. \quad (1)$$

Выше 100° содержание непредельных в катализате начинает снижаться, а содержание карбонильных, наоборот, возрастает. Таким образом, на цинк-медном катали-

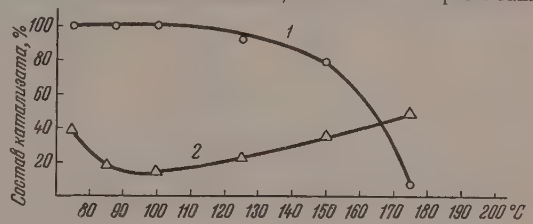
заторе, как и на цинковом, при повышении температуры образовавшийся 2-метил-2-пентенол-4 изомеризуется в предельный кетон:

$$(CH_3)_2C = CHCHOHCH_3 \xrightarrow[Zn-Cu]{} (CH_3)_2CHCH_2COCH_3, \quad (2)$$

который, по-видимому, далее, восстанавливается в метилизобутилкарбинол:

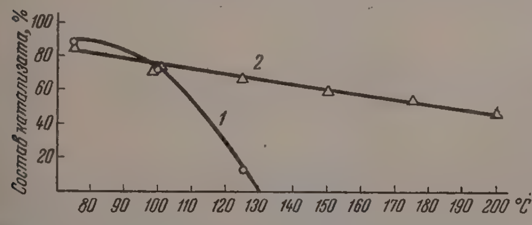
$$(CH_3)_2CHCH_2COCH_3 \xrightarrow[Zn-Cu]{+H_2} (CH_3)_2CHCH_2CHOHCH_3. \quad (3)$$

Из полученных аналитических данных был вычислен ориентировочный состав катализатов при различных температурах. Примеры расчетов описаны в работе [1]. Приведенные в табл. 1 данные несколько ниже вычисленных, так как они пересчитаны в процентах на пропущенную окись мезитила. Сопоставляя данные табл. 1 с полученными в работе [1], видим, что на цинк-медном катализаторе изомеризация [2] протекает значительно труднее, чем на цинковом.



Фиг. 1. Восстановление окиси мезитила при различных температурах на цинк-медном катализаторе. Содержание в катализате: *1* — непредельных; *2* — кетонов

Известно, что медь способна катализировать восстановление при атмосферном давлении как альдегидов и кетонов, так и непредельных соединений. Поэтому установленная выше избирательность действия цинк-медного катализатора обусловлена его цинковым компонентом. Для проверки этого предположения в работе изучался также порядок гидрирования C=O- и C=C-связей окиси мезитила на медном катализаторе. Катализатор был приготовлен выщелачиванием сплава Cu—Al (33 : 67) по той же методике, какая применялась при приготовлении цинк-медного катализатора. Из табл. 2 и фиг. 2 следует, что поведение медного катализатора резко отличается от поведения цинк-медного. Состав катализата, вычисленный из аналитических данных, показывает, что в присутствии медного катализатора непредельный спирт почти совсем не образуется; единственными продуктами реакции являются метилизобутилкетон и метилизобутилкарбинол. В опытах при 75 и 100° убыль непредельных и кетонов в катализате невелика и примерно одинакова. При 125° непредельных в катализате остается всего лишь 13%, а при 150° они совершенно отсутствуют. Наоборот, содержание карбонильных в катализате медленно снижается и при 200° составляет еще 48,4%. Таким образом, на медном катализаторе водород в первую очередь присоединяется по C=C-связи.



Фиг. 2. Восстановление окиси мезитила при различных температурах на медном катализаторе. Содержание в катализате: *1* — непредельных; *2* — кетонов

Для окончательного подтверждения этого вывода необходимо было проверить, не может ли непредельный спирт, если бы он промежуточно образовался, с большой скоростью изомеризоваться на медном катализаторе в метилизобутилкетон. Проведенный с этой целью опыт показал, что при пропускании 2-метил-2-пентенола-4 (с примесью 4,1% окиси мезитила) при 125° в струе азота с обычно применявшейся скоростью в катализате образуется всего лишь 5,7% карбонильных соединений. Таким образом, метилизобутилкетон на медном катализаторе, в отличие от цинк-медного, получается не через стадии образования непредельного спирта и его изомеризацию, а путем присоединения водорода по C=C-связи.

ВЫВОДЫ

1. Цинк-медный контакт избирательно катализирует гидрирование связи C=O в окиси мезитила, но остается инертным в отношении гидрирования связи C=C. Наоборот, на медном катализаторе водород в первую очередь присоединяется по связи C=C. 2-Метил-2-пентенол-4 на медном катализаторе не изомеризуется при 125°.

Таблица 2

№ опыта	Температура в °C	Определено в катализате в %		Состав катализата в %			
		кетонов *	непредельных *	окись мезитила	2-метил-2-пентенол-4	метилизобутилкетон	метилизобутилкарбинол
1	75	84,8	88,5	83	4	0	11
2	100	71,0	71,5	68	4	0	22
3	125	65,7	13,0	12	0	50	33
4	150	60,0	0,0	0	0	58	38
5	175	55,0	0	0	0	52	43
6	200	48,4	0	0	0	46	49

* Считая на окись мезитила.

2. Избирательность действия цинк-медного катализатора определяется его цинковым компонентом, а более низкая активность (в сравнении с цинковым катализатором) в реакции изомеризации непредельного спирта в насыщенный кетон обусловлена наличием меди в катализаторе.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30.XII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 378.
2. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова и А. С. Султанов, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 498.

Ю. Б. КРЮКОВ, А. Н. БАШКИРОВ, В. К. БУТЮГИН, Л. Г. ЛИБЕРОВ и Н. Д. СТЕПАНОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТИЛЕНА В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ИЗ CO И H_2 НАД ПЛАВЛЕНЫМИ ЖЕЛЕЗНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Известно, что олефины при взаимодействии с CO и H_2 или же под влиянием последних могут вступать в различные реакции — гидроконденсации [1,2], гидрополимеризации [3] и гидроформилирования («оксосинтез») [4, 5]. Добавление олефинов к исходному газу в условиях синтеза углеводородов приводит к увеличению выхода углеводородов большего молекулярного веса, чем вводимый в реакционную зону олефин [6, 7]. Это может быть объяснено либо включением олефинов в процесс синтеза, либо сдвигом равновесия продуктов синтеза на поверхности катализатора. При помощи радиоактивного этилена показано, что этилен на Co-катализаторе может служить инициатором роста углеродных цепочек при синтезе углеводородов из CO и H_2 [8].

Описанные факты приводят многих исследователей к мысли об активной роли олефинов в процессе синтеза алифатических соединений из CO и H_2. Полагают, в частности, что олефины могут играть роль промежуточных продуктов при синтезе углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2 [6, 9]. В последнее время высказано также предположение, что реакция гидрополимеризации олефинов может являться заключительным этапом в синтезе углеводородов из CO и H_2 [10].

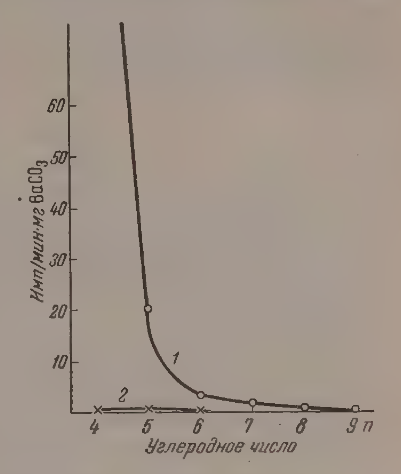
В настоящей работе была сделана попытка изучить пути превращения олефинов, образующихся в процессе синтеза углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2. Индикатором поведения олефина в реальных условиях синтеза служил бутилен, меченный изотопом углерода C^{14} в положении 1. Опыты проводились с плавлеными железными катализаторами при 90 *ати* и 210—220°. Меченый бутилен добавлялся к газу синтеза ($CO + 2H_2$) в малых количествах (~0,03 объемн. %), не нарушающих условий, существующих на поверхности катализатора. Жидкие продукты синтеза состояли из приблизительно равных количеств углеводородов и кислородсодержащих соединений, в основном спиртов. Углеводороды и спирты разделялись,

а затем разгонялись на ректификационной колонке. Фракции от C_1 до C_9 и остатки подвергались радиометрическому анализу по методике, применявшейся ранее [11].

Результаты опытов даны в таблице и на фигуре. Из приведенных данных видно, что бутилен практически не принимает участия в образовании углеводородов выше C_8 и спиртов. Эти результаты свидетельствуют о том, что бутилен и, вероятно, вообще олефины не являются промежуточными продуктами при синтезе углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2 на плавленых железных катализаторах. Более того, бутилен не переходит на поверхности железного катализатора в активные промежуточные образования, которые могут включаться в общий процесс роста углеродных цепочек или же инициировать этот процесс роста. Вместе с тем обнаружено, что бутилен в изученных условиях может в определенной степени реагировать с CO и H_2, переходя в углеводород C_5, например по реакции:

$$C_4H_8 + CO + 2H_2 \rightarrow C_5H_{10} + H_2O.$$

Приблизительно 8% углеводородов C_5 было образовано по этому пути. Аналогичным образом ведут себя и другие олефины, находящиеся в реакционной зоне. Активность, обнаруживаемая в углеводородах выше C_4, за счет этого ряда превращений по мере роста углеродной цепочки гаснет.



Зависимость удельной активности углеводородов (*1*) и спиртов (*2*) от углеродного числа

Найденное распределение радиоактивности в продуктах синтеза свидетельствует и о наличии ряда других превращений бутилена в реакционной зоне. До 13% бутилена подвергается в изученных условиях гидрокрекингу, о чем говорит активность в метане и низших углеводородах. С заметной скоростью идет гидрирование бутилена в бутан. Следует, однако, отметить, что основная часть бутана (более 90%) получается

Таблица

Распределение радиоактивности в продуктах синтеза

Углеводороды	Количество в % от введенной радиоактивности	Спирты	Количество в % от введенной радиоактивности
C_1	12,40	$C_1 + C_2$	0,16
$C_2 + C_3$	0,20	C_3	0,07
C_4H*	69,80	C_4	0,02
C_4H_{10}	3,80	C_5	0,04
C_5	3,90	C_6	0,01
C_6	0,34	C_7 и выше	0,00
C_7	0,27		
C_8	0,14	Окись углерода	0,00
C_9	0,04	Двуокись углерода	8,80
C_{10} и выше	0,00	Всего введено	100,00

* Удельная активность исходного бутилена 1100 имп/мин·*мг* $BaCO_3$, бутилена на выходе из реактора 244 имп/мин·*мг*, бутана 22 имп/мин·*мг*.

не путем гидрирования десорбировавшегося бутилена, а за счет гидрирования промежуточного поверхностного соединения. Обнаружена также реакция окисления бутилена с образованием CO_2, в которой роль окисляющего агента выполняет, по-видимому, реакционная вода. В ничтожной степени протекают реакции гидратации бутилена (образование бутанола) и оксосинтеза (образование амилового спирта).

ВЫВОДЫ

1. При синтезе углеводородов и кислородсодержащих соединений из CO и H_2 на плавленом железном катализаторе бутилен не принимает участия в образовании спиртов и высших (выше C_9) углеводородов и не является промежуточным продуктом.

2. В изученных условиях бутилен может реагировать с CO и H_2, давая углеводород C_5, а также подвергаться гидрированию, окислению и гидрокрекингу.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
2.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН 1942, 190.
2. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, ДАН 54, 35 (1946).
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, ДАН 60, 599 (1948).
4. Coke and Gas 9, 61, 273 (1947).
5. М. Орчин, Сб. «Катализ, катализаторы органических реакций», перевод с английского под ред. А. А. Баландина, А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1955
6. H. Kölbel, E. Ruschenburg, Brennst.-Chem. 35, 161 (1954).
7. S. Watanabe, K. Morikawa, S. Igawa, J. Soc. Chem. Ind. (Japan) 46, 967 (1943).
8. О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров и Я. Т. Эйдус, ДАН 112, 864 (1957).
9. Г. Сторч, Н. Голамбик, П. Андерсон, Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода, перевод с английского под ред. А. Н. Башкирова, ИЛ, М., 1954, стр. 497.
10. Н. И. Ершов и Я. Т. Эйдус, ДАН 115, 1126 (1957).
11. Ю. Б. Крюков, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова и А. Н. Башкиров, Химия и технология топлива и масел 6, 26 (1957).

К. А. АНДРИАНОВ и В. Г. ДУЛОВА

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИМЕТИЛСИЛОКСИТИТАНА

Развитие работ в области синтеза полимеров, молекулы которых представляют неорганические цепи, обрамленные органическими и органосилоксановыми группами, связано с разработкой методов синтеза различных соединений со связями Si—O—Me. Нам удалось синтезировать некоторые новые соединения, содержащие группировку

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Ti}}-.$$

Единственное соединение этого класса описано Инглишем и Соммером [1] в 1955 г.; ими был синтезирован с выходом 18% тетра-(триметилсилокси)титан взаимодействием четыреххлористого титана с триметилсиланолом. Как уже упоминалось нами ранее [2], указанное соединение может быть получено взаимодействием $TiCl_4$ с триметилсиланолятом натрия.

Наименование вещества	Формула вещества	Т. кип. в °С (в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
Тетра-(триметилсилокси)-титан	$Ti[OSi(CH_3)_3]_4$	112 (11)	1,4277	0,9051
Три-(триметилсилокси)-хлортитан	$ClTi[OSi(CH_3)_3]_3$	103—105 (10)	—	—
Ди-(триметилсилокси) дихлортитан	$Cl_2Ti[OSi(CH_3)_3]_2$	72—73 (3)	—	—
Триметилсилокситрихлортитан	$Cl_3TiOSi(CH_3)_3$	67 (9)	—	—
Три-(триметилсилокси) бутоксититан	$C_4H_9OTi[OSi(CH_3)_3]_3$	76—77 (2)	1,4317	0,9070

В данном сообщении описывается синтез тетра-(триметилсилокси)титана и не известных до сих пор хлорзамещенных триметилсилоксититана, полученных по следующей схеме:

$$TiCl_4 + n\,(CH_3)_3SiONa \rightarrow [(CH_3)_3SiO]_nTiCl_{4-n} + n\,NaCl.$$

Получить этим методом ди-(триметилсилокси)дихлортитан не удалось, так как он, вероятно, диспропорционируется в результате каталитического действия примесей, как это иногда наблюдалось [3] при синтезе дихлордиалкоксититанов. Нам удалось получить это соединение действием $TiCl_4$ на тетра-(триметилсилокси)титан аналогично синтезу дихлордиалкоксититанов [3].

Взаимодействием три-(триметилсилокси)хлортитана с н. бутиловым спиртом получен три-(триметилсилокси)бутоксититан по реакции:

$$ClTi[OSi(CH_3)_3]_3 + C_4H_9OH \rightarrow C_4H_9OTi[OSi(CH_3)_3]_3 + HCl.$$

Это соединение представляет определенный интерес, так как оно является первым представителем соединений, в которых титан связан одновременно с алкокси- и силокси-группами. Тетра-(триметилсилокси)титан — бесцветное жидкое вещество, устойчивое к действию воды. При обработке разбавленной соляной и уксусной кислотами образует твердые полимеры. Триметилсилоксихлортитаны — кристаллические вещества, сильно дымящие на воздухе. Три-(триметилсилокси)бутоксититан — бесцветная жидкость с эфирным запахом, легко гидролизующаяся водой. Выделение и анализ хлористых триметилсилоксититанов и три-(триметилсилокси)бутоксититана представляет значительные трудности. Свойства, анализы и выход синтезированных соединений приведены в таблице. Применявшийся для синтезов триметилсиланолят натрия получался действием амида натрия на гексаметилдисилоксан по описанному методу [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра-(триметилсилокси)титан. К раствору 0,168 *мол* триметилсиланолята натрия в 85 *мл* бензола прибавлялось при перемешивании и охлаждении ледяной водой 0,042 *мол* $TiCl_4$ в 40 *мл* бензола. Температура смеси при этом не превышала 30°. По окончании прибавления смесь перемешивалась при комнатной температуре 2 часа.

После фильтрования тетра-(триметилсилокси)титан выделялся перегонкой в вакууме.

Три-(триметилсилокси)хлортитан. Реакция между 0,06 *мол* $TiCl_4$ и 0,18 *мол* триметилсиланолята натрия проводилась аналогично предыдущей. Выделенный три-(триметилсилокси)хлортитан целиком закристаллизовался в течение двух дней в игольчатые кристаллы.

Триметилсилокситрихлортитан. Синтезирован в тех же условиях из 0,065 *мол* $TiCl_4$ и 0,065 *мол* $(CH_3)_3SiONa$. После перегонки триметилсилоксихлортитан закристаллизовался в приемнике в крупные прозрачные кристаллы.

Ди-(триметилсилокси)дихлортитан. К раствору 0,025 *мол* тетра-(триметилсилокси)-титана в 16 *мл* бензола прибавлялся раствор 0,025 *мол* $TiCl_4$ в 8 *мл* бензола при перемешивании и охлаждении реакционной массы до 5°. По окончании прибавления смесь перемешивалась при 0° еще 1 час, после чего ди-(триметилсилокси)дихлортитан выделялся перегонкой в вакууме. Вещество закристаллизовалось в мелкие белые кристаллы в течение пяти дней.

Три-(триметилсилокси)бутоксититан. К раствору 0,03 *мол* н. бутилового спирта и 0,03 *мол* пиридина в 60 *мл* бензола при охлаждении льдом и перемешивании прибавлялся раствор 0,03 *мол* триметилсилоксихлортитана в 60 *мл* бензола. По окончании

Таблица

MR		Выход в %	Найдено в %					Вычислено в %				
найдено	вычислено		C	H	Cl	Si	Ti	C	H	Cl	Si	Ti
114,66	113,78	66,5	36,72	9,03	—	27,02	11,93	35,65	8,81	—	27,71	11,85
—	—	53,4	31,70	7,15	9,63	25,07	13,84	30,82	7,70	10,12	23,97	13,63
—	—	80,8	—	—	24,53	18,82	17,81	—	—	23,88	18,86	16,13
—	—	27,3	—	—	44,25	12,50	20,47	—	—	43,71	11,53	19,68
111,02	110,71	46,0	40,02	9,61	—	22,70	12,43	40,20	9,27	—	21,69	12,34

прибавления в смесь пропускался ток аммиака в течение 2 час. Смесь перемешивалась при 70° еще 2 часа, после чего фильтровалась. Три-(триметилсилокси)бутоксититан очищался перегонкой в вакууме. Все синтезы, а также выделения хлорзамещенных триметилсилоксититана и три-(триметилсилокси)бутоксититана проводились без доступа влаги воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Взаимодействием $TiCl_4$ с триметилсиланолятом натрия получены тетра-(триметилсилокси)титан, три-(триметилсилокси)хлортитан и триметилсилокситрихлортитан.
2. Действием $TiCl_4$ на тетра-(триметилсилокси)титан синтезирован ди-(триметилсилокси)дихлортитан.
3. Реакцией три-(триметилсилокси)хлортитана с н. бутиловым спиртом получен смешанный эфир три-(триметилсилокси)бутоксититан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. W. D. Englisch, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 77, 170 (1955).
2. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Н. А. Курашева и В. Г. Дулова, ДАН 112, 1050 (1957).
3. А. Н. Несмеянов, Э. М. Брайнина и Р. Х. Фредлина, ДАН 94. (1954).
4. J. Hyde, O. Johannson и др., J. Am. Chem. Soc. 75, 5612 (1953).

В. И. ИВАНОВ и З. И. КУЗНЕЦОВА

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ СЛАБЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЛИЯНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП В МОЛЕКУЛЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ГЛЮКОЗИДНОЙ СВЯЗИ

За последние годы большое внимание уделяется изучению деталей химического строения молекулы целлюлозы [1], так как известной химической структурой молекулы целлюлозы [2, 3] не могут быть объяснены некоторые свойства целлюлозы, например различие в величинах констант гидролиза во времени в кислой среде. Эти работы вызваны современными запросами практики, которые невозможно удовлетворить без уточнения деталей химического строения молекулы целлюлозы.

Из ряда исследований, проведенных в этом направлении, можно видеть, что в молекуле целлюлозы наряду с основными β-глюкозидными связями имеются более слабые связи к действию кислот и щелочей. Химическая природа этих слабых связей однозначно не установлена. Образование слабых связей в молекуле целлюлозы объясняют, во-первых, биоструктурой [4] и, во-вторых, возникновением их в процессе отделения целлюлозы от спутников, в результате неизбежного протекания при этом окислительных реакций [5, 6]. Ослабление устойчивости молекулы целлюлозы к гидролизу в щелочной среде связывают с наличием карбонильных групп [7, 8] в положениях 2, 3 и 6.

Ослабление устойчивости молекулы целлюлозы к гидролизу в кислой среде связывают с образованием пентозных остатков [5] или, на основании работ Джексона и Гудсона [9], с наличием в молекуле целлюлозы структурных единиц типа (I) [6].

..O, H, COOH, H, COOH, H, O..., O, CH_2OH

(I)

Образование таких структурных единиц (I) в молекуле окисленной целлюлозы, наряду с другими, было показано в наших работах. Детальных исследований о влиянии карбоксильных групп у C_2 и C_3 в глюкозном остатке на устойчивость глюкозидной связи в молекуле целлюлозы в кислой среде в литературе нет.

В данной работе излагаются сравнительные результаты, полученные при изучении скорости гидролиза, в кислой среде для модели окисленной целлюлозы структуры

(I) и модели неокисленной целлюлозы, которые показывают, что соединение структуры (I) гидролизуется в 50—60 раз быстрее, чем соединение с обычной глюкозидной связью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модели для окисленной целлюлозы нами была выбрана D'-метокси-D-оксиметилдигликолевая кислота в виде стронциевой соли (II). В качестве модели неокисленной целлюлозы применялся α-метилглюкозид (III).

(III)

Был изучен гидролиз (II) и (III) в водном растворе 1 N HCl при 60 и 80°. Степень гидролиза α-метилглюкозида определялась нами по количеству альдегидных групп, образующихся при гидролитическом расщеплении, йодометрическим методом при pH11 [10].

Гидролиз соединения (II) протекал по схеме:

$$CH_3-O-CH(-O-)CH-COO\ \ OOC-CH-CH_2OH \ (Sr) \xrightarrow{HOH} CH_3OH + \overset{O}{\underset{H}{>}}C-COOH + CH_2OH-CHOH-COOH$$

(II)

Таблица 1

Гидролиз Sr-соли D'-метокиси-D-оксиметилдигликолевой кислоты (0,4%-ного раствора) и α-метилглюкозида (2%-ного раствора) 1N HCl при 60°

Sr-соль D'-метокси-D-оксиметилдигликолевой кислоты			α-Метилглюкозид			$\frac{K\ \text{Sr-соли}}{K\ \alpha\text{-метилглюкозид}}$
время гидролиза в сек.	степень гидролиза в %	$K\cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$	время гидролиза в часах	степень гидролиза в %	$K\cdot 10^{-6}$ сек$^{-1}$	
600	13,09	2,415	2	2,87	3,227	
1200	21,70	2,040	4	3,42	2,405	
1800	34,15	2,322	6	4,78	2,381	79
3600	56,48	2,322	8	5,96	2,135	
			10	7,408	2,143	
Среднее значение с парал. $K=2,27\cdot 10^{-4}$ сек$^{-1}$			Среднее значение с парал. $K=2,85\cdot 10^{-6}$сек$^{-1}$			

Таблица 2

Гидролиз Sr-соли D'-метокиси-D-гидроксиметилдигликолевой кислоты (0,4%-ного раствора) и α-метилглюкозида (2%-ного раствора) 1 N HCl при 80°

Sr-соль D'-метокси-D-оксиметилдигликолевой кислоты			α-Метилглюкозид			$\frac{K\ \text{Sr-соли}}{K\ \alpha\text{-метилглюкозид}}$
время гидролиза в сек.	степень гидролиза в %	$K\cdot 10^{-3}$ сек$^{-1}$	время гидролиза в часах	степень гидролиза в %	$K\cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$	
150	22,54	1,704	1	9,49	2,440	
300	39,15	1,656	2	17,06	2,610	
450	41,77	1,201	3	22,81	2,310	57
600	56,87	1,402	4	25,42	2,040	
900	66,76	1,100	5	35,72	2,440	
			6	42,02	2,520	
Среднее значение с парал. $K=1,412\cdot 10^{-3}$ сек.$^{-1}$			Среднее значение с парал. $K=2,46\cdot 10^{-5}$ сек.$^{-1}$			

что было доказано выделением производного глиоксиловой кислоты с 2,4-динитрофенилгидразином с т. пл. 191°. Степень гидролиза определялась по количеству образовавшейся глиоксиловой кислоты, определяемой йодометрическим методом [11]. Полученные нами данные показали, что Sr-соль D'-метокси-D-оксиметилдигликолевой кислоты гидролизуется значительно быстрее (больше чем в 50 раз), чем α-метилглюкозид (табл. 1 и 2).

ВЫВОДЫ

1. На примере исследованных модельных соединений Sr-соли D'-метокси-D-оксиметилдигликолевой кислоты (II) и α-метилглюкозида (III) установлено, что COOH-группы резко ослабляют устойчивость ацетальной связи в кислой среде.
2. Дикарбоксильные группировки в положении 2,3 могут быть ответственны за ослабление глюкозидной связи молекулы целлюлозы в кислой среде.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 358.
2. I. Freudenberg, G. Blomquist, Ber. 68, 2070 (1935).
3. W. Howorth, The Constitution of Sugars, London, 1929.
4. G. Schulz, M. Marx, Das Papier 7, 338 (1953).
5. A. Sharpless, Proc. Roy. Soc., London, 225A, 478 (1954).
6. В. И. Иванов, Ж. бум. пром., № 12, 5 (1954).
7. В. И. Иванов и Е. Д. Каверзнева, Усп. хим. 13, 4, 281 (1944).
8. З. И. Кузнецова, Е. Д. Каверзнева и В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 655.
9. E. Jackson, S. Hudson, J. Am. Chem. Soc. 58, 378 (1936); 59, 994 (1937).
10. А. Н. Белозерский и Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по биохимии растений, М., 1951.
11. R. Whistler, E. Linke, S. Kazeniac, J. Am. Chem. Soc. 78, № 18, 4704 (1956).

И. Л. КНУНЯНЦ и Б. Л. ДЯТКИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ФТОРОЛЕФИНОВ С ФЕНОЛАМИ

Специфический характер двойной связи перфторизобутилена и перфторакрилонитрила проявляется, в частности, в том, что они исключительно легко взаимодействуют с нуклеофильными реагентами. Например, спирты присоединяются в отсутствие щелочных катализаторов и без нагревания [1—4], причем в случае перфторизобутилена происходит также замещение винильного атома фтора на алкоксигруппу [2, 3]. Представлялось интересным изучить поведение этих фторолефинов по отношению к фенолам, где, вследствие оттягивания электронной пары кислорода арильным радикалом, нуклеофильность молекулы и соответствующего аниона значительно ниже, чем у спиртов.

Оказалось, что перфторизобутилен и перфторакрилонитрил присоединяют фенол и гидрохинон без щелочных катализаторов, при нагревании в автоклаве до 100—120°, причем не было отмечено выделения фтористого водорода и образования продуктов замещения. По-видимому, степень подвижности свободной электронной пары на кислороде в данном случае недостаточна для активации фтора в α-положении, и промежуточный ион (I) стабилизуется только путем захвата протона.

$$(CF_3)_2C{=}CF_2 + C_6H_5OH \longrightarrow (CF_3)_2\bar{C}{-}CF_2{-}\ddot{O}{-}C_6H_5 \xrightarrow{+H^+} (CF_3)_2CH{-}CF_2{-}O{-}C_6H_5$$

(I)

Нами была также проведена реакция перфтораллилхлорида и перфтораллилйодида с фенолятом калия. При этом происходит замена галоида в аллильном положении на феноксигруппу с образованием фенилперфтораллилового эфира, структура которого была подтверждена присоединением метанола по двойной связи:

$$C_6H_5OK + CF_2{=}CF{-}CF_2Cl \xrightarrow{-KCl} C_6H_5O{-}CF_2{-}CF{=}CF_2 \xrightarrow{CH_3OH}$$

$$\rightarrow C_6H_5OCF_2CFHCF_2OCH_3$$

Совершенно аналогичным образом метилперфтораллиловый эфир присоединяет метанол с образованием 1,3-диметокси-2-гидроперфторпропана, который путем гидролиза был превращен в производные монофтормалоновой кислоты. В отличие от своих алкильных аналогов фенилперфтораллиловый эфир не подвергается аллильной перегруппировке при длительном хранении или нагревании. Этот факт находится в согласии с высказанным нами ранее положением, что склонность замещенных перфторпропенов к аллильной перегруппировке определяется степенью подвижности свободной электронной пары заместителя [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение фенолов к перфторизобутилену и перфторакрилонитрилу. Смесь фенола и фторолефина (в молярном соотношении 1 : 1,5) нагрета в автоклаве до 100—120° в течение 15 час.; избыточный олефин отогнан; продукт реакции перегонялся в вакууме. Выходы, физические свойства и результаты анализа полученных соединений представлены в таблице.

Фенилперфтораллиловый эфир. К раствору 40 *г* монохлорпентафторпропеновой фракции от пиролиза $CF_2{=}CFCl$ (смесь $CF_2{=}CF{-}CF_2Cl$ и $CF_2{=}CCl{-}CF_3$) в 50 *мл* диоксана, при комнатной температуре и перемешивании, в течение 3,5 час, по каплям, была добавлена смесь 5,6 *г* KOH, 9,4 *г* C_6H_5OH и 30 *мл* воды. Перемешивание при комнатной температуре продолжалось 1 час, после чего избыточный олефин был отогнан, смесь вылита в воду, отделившееся масло высушено над $CaCl_2$ и перегнано в вакууме. Получено 6,9 *г* (32,2% от теорет.) фенилперфтораллилового эфира с т. кип. 54—57° (20 *мм*) и n_D^{20} 1,4201. После повторной перегонки — т. кип. 54° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 1,3467. Найдено *MR* 42,03; вычислено для $C_9H_5F_5O4F$ *MR* 42,04. Применение $CF_2{=}CF{-}CF_2J$ дает возможность получить выход 42,8%

	Найдено %:	C 48,22;	H 2,48
$C_9H_5F_5O$.	Вычислено %:	C 48,23;	H 2,25

Присоединение метанола к фенилперфтораллиловому эфиру. К раствору 1,5 *г* KOH в 10 *мл* метанола, при охлаждении и перемешивании, в течение получаса был прибавлен по каплям раствор 6,7 *г* фенилперфтораллилового эфира в 5 *мл* метанола. Спустя несколько часов смесь была вылита в воду, извлечена эфиром, эфирный экстракт был промыт водой и высушен над $MgSO_4$. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 4 *г* (52,4%) 1-метокси-3-фенокси-2-гидроперфторпропана с т. кип. 86—91° (7 *мм*). В результате повторной перегонки получено вещество с т. кип. 85—86° (7 *мм*); n_D^{20}1,4219; d_4^{20}1,3420; найдено *MR* 48,50; вычислено для $C_{10}H_9F_5O_23F$ *MR* 48,76.

	Найдено %:	C 46,57;	H 3,35
$C_{10}H_9F_5O_2$.	Вычислено %:	C 46,88;	H 3,54

Присоединение метанола к метилперфтораллиловому эфиру. Смесь 15 *г* метилперфтораллилового эфира [5] и 20 *мл* метанола, при охлаждении и перемешивании,

Таблица

Присоединение фенола и гидрохинона к перфторизобутилену и перфторакрилонитрилу

№ по пор.	Формула вещества	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % F	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % F
1	$C_6H_5OCF_2CH(CF_3)_2$	85	68,5 (20)	1,3900	1,4534	47,98	47,54	40,80	2,12		40,83	2,06	
2	*n* - $C_6H_4[OCF_2CH(CF_3)_2]_2$	72	109—110 (10)	1,3600	1,6357	68,84	68,78	32,71	0,90	59,40	32,95	1,18	59,58
3	$C_6H_5OCF_2CFHCN$	87	76 (7)	1,4490	1,2594	42,84	42,04	54,35	2,72	27,83	53,73	3,00	28,33
4	*n* - $C_6H_4(OCF_2HCN)_2$	76	139,5—140 (4)	1,4426	1,4209			45,77	1,86		44,45	1,87	

была по каплям прибавлена к раствору метилата натрия (из 2,3 *г* Na и 50 *мл* метанола). Дальнейшая обработка — аналогично предыдущему опыту. Получено 9 *г* (50%) 1,3-диметокси-2-гидроперфторпропана с т. кип. 64—65° (110 *мм*); n_D^{20} 1,3330; d_4^{20} 1,3673; найдено *MR* 29,20; вычислено для $C_5H_7F_5O_2$ *MR* 29,28

	Найдено %:	C 30,92;	H 3,49
$C_5H_7F_5O_2$.	Вычислено %:	C 30,94;	H 3,63

Небольшое количество 1,3-диметокси-2-гидропропана было обработано концентрированной H_2SO_4, промыто водой и подвергнуто действию концентрированного NH_4OH; получен диамид монофтормалоновой кислоты с т. пл. 199—200° (из воды)

	Найдено %:	C 30,28;	H 4,44
$C_3H_5FO_2N_2$.	Вычислено %:	C 30,00;	H 4,20

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено некаталитическое присоединение фенола и гидрохинона к перфторизобутилену и перфторакрилонитрилу.

2. Взаимодействием перфтораллилхлорида с фенолятом калия получен фенилперфтораллиловый эфир.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
4.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. T. J. Brice, J. D. La Zerte, Z. J. Hals, W. H. Pearlson, J. Am. Chem. Soc. 75, 2698 (1953).
2. И. Л. Кнунянц, Л. С. Герман и Б. Л. Дяткин, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1353.
3. R. J. Koshar, T. C. Simmons, F. W. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 79, 1741 (1957).
4. D. W. Chaney, Ам. пат. 2443024; C. A. 42, 7786 (1948).
5. Б. Л. Дяткин, Л. С. Герман и И. Л. Кнунянц, ДАН 114, 320 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Глубокоуважаемый редактор!

С целью модифицирования свойств гетероцепных полиамидов мы предприняли поиски способа прививания на их поверхности слоя карбоцепного полимера. В результате этих поисков нам удалось найти способ, обеспечивающий получение слоя привитого сополимера на поверхности гетероцепного полиамида. Этот способ заключается в предварительном образовании на поверхности полиамида перекисных групп, которые инициируют в этих местах образование привитых макромолекул карбоцепного полимера. Наиболее успешным оказалось применение для этой цели озона.

Полиамидные пленки обрабатывались озоном и затем каким-нибудь винильным мономером. В результате такой обработки на поверхности полиамидной пленки образовывался слой полистирола или иного полимера, который был прочно связан с полиамидом и не удалялся при многочасовом кипячении с бензолом или иным растворителем. В зависимости от продолжительности воздействия озона изменяется толщина слоя привитого полимера и его вес. В наших опытах привес пленки колебался в пределах от 4,0 до 20,0%. Механические свойства пленки изменяются в большей или меньшей степени в зависимости от условий и продолжительности обработки.

Этот метод получения привитых (графт-) сополимеров полиамидов с карбоцепными полимерами оказался пригодным в случае таких гетероцепных полиамидов как поли-ε-капроамид и смешанный полиамид (анид Г-669), а также в случае такого полиэфира как полиэтилентерефталат (лавсан).

В. В. Коршак и *К. К. Мозгова*

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
28.II.1958

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1958, № 5

ХРОНИКА

ХИМИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ В ГЕРМАНСКОЙ ФЕДЕРАТИВНОЙ РЕСПУБЛИКЕ В 1957 г.

II. Годичное собрание немецкого общества по исследованию жиров. 13—18 октября 1957 г. вслед за собранием Общества химии нефти и угля, также в Западном Берлине, состоялось годичное собрание Немецкого общества по исследованию жиров (президент проф. Кауфман). Такое сближение по времени и месту заседаний двух родственных по тематике научных обществ нельзя не признать весьма целесообразным. На пленарном заседании были сделаны следующие доклады: 1) Х. П. Кауфман (Мюнстер), «Новые синтезы из жирных кислот и глицеридов»; 2) А. Зегер (Мюнстер), «Реакции присоединения к алкиновым кислотам»; 3) К. Е. Шульте (Берлин), «Свойства алкиновых кислот; 4) А. Рихе (Берлин), «Значение органических перекисей для химии жиров»; 5) А. Д. Петров (Москва), «Синтез эфиров высокомолекулярных жирных кислот теломеризацией эфиров муравьиной кислоты с олефиновыми углеводородами»; 6) Х. П. Кауфман (Мюнстер), «Новые методы качественного и количественного анализа жиров бумажной хроматографией»; 7) Л. Ода (Киото), «Синтез новых поверхностноактивных веществ». По недостатку места мы остановимся лишь на первом и последнем докладах.

Х. П. Кауфман и В. Штам изучили для нониловой (пеларгоновой) и для более высокомолекулярных кислот методы синтеза хлорангидридов, а также присоединения последних к ацетилену, позволяющие синтезировать алкил-β-хлорвинилкетоны (более низкомолекулярные алкил-β-хлорвинилкетоны ранее были синтезированы А. Н. Несмеяновым и Н. К. Кочетковым). Из алкил-β-хлорвинилкетонов легко можно перейти к β-кетоацеталям (I):

$$R-CO-Cl+CH\equiv CH\rightarrow R-CO-CH=CH-Cl\xrightarrow{2CH_3OH}$$

$$\rightarrow R-CO-CH_2-CH(OCH_3)_2\ \text{(I)}$$

β-Кетоацетали среднемолекулярного веса (C_9—C_{12}), обладающие апельсинным запахом, предложены для применения в косметике и мыловаренной парфюмерии.

От β-кетоацеталей не трудно (например действием KOH и NH_2—NH_2) перейти к кислотам, содержащим в цепи большее число углеродов на 2 углеродных атома

$$R-CO-CH_2CH(OCH_3)_2\ \xrightarrow[NH_2-NH_2]{KOH}\ R\cdot CH_2-CH_2-CH(OCH_3)_2\ \xrightarrow[O_2]{H^+}$$

$$\rightarrow R-CH_2-CH_2-COOH$$

Как известно, конденсацией алкилфенолов с окисью этилена синтезируется важный вид соединений, так называемых неионных моющих средств. Широко доступны в настоящее время также дифенолы, впервые синтезированные конденсацией двух молекул фенолов с альдегидами или кетонами А. П. Дианиным. Л. Ода выбрал альдегиды и кетоны с достаточно длинной алкильной цепью и, проведя их конденсацию с фенолами, получил дифенолы, конденсацией которых с окисью этилена были синтезированы новые неионные моющие средства. Нониловый альдегид получался им окислением олеиновой кислоты, метилундецилкетон — из эквимолекулярной смеси уксусной и ундекановой кислот:

$$1)\ CH_3-(CH_2)_7-CHO+2C_6H_5OH\rightarrow CH_3-(CH_2)_7-CH(C_6H_4-OH)_2\quad +$$

$$+ 2n\, \overset{O}{CH_2-CH_2} + CH_3-(CH_2)_7-CH\begin{matrix}-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H \\ -C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O-)_n-H\end{matrix}$$

$$2)\quad \begin{matrix}C_{11}H_{23} \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4-OH \\ C_6H_4-OH\end{matrix} + 2_n\, \overset{O}{CH_2-CH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix}C_{11}H_{23} \\ CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H \\ C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H\end{matrix}$$

В секциях: а)мыл и моющих средств; б) лаков и восков; в) биологии пищевых жиров; г) сырьевых ресурсов жиров было прочтено свыше 50 докладов, которые будут опубликованы в очередных номерах «Fette, Seifen, Anstrichmittel». Здесь можно перечислить лишь немногие из них: 1) А. Метцгер (Кемпен), «Свойства разветвленных жирных кислот»; 2) Ж. Штавиц (Висбаден), «Исследование механизма действия карбоксиметилцеллюлозы»; 3) В. Витке (Хильтруп), «Непредельные полиэфирные смолы и их значение в лаковой промышленности»; 4) Д. Руссман (Англия), «О действии γ-излучений на жиры»; 5) Р. Ауэрбах (Берлин), «Линии развития атомной физики»; 6) Ф. Каррьер (Голландия), «Структурные принципы моющих средств»; 7) Доклады лаборатории акад. В. Берч (ГДР): а) Г. Линде, «Диффузионные и конвекционные явления в присутствии поверхностно-активных веществ»; б) Е. Ульпергер, «Синтез поверхностно-активных веществ на основе углеводов»; 8) К. Тейфель (Потсдам), «Эмиссионно-спектрографическое доказательство присутствия следов металлов в жирах»; 9) К. Вюлленвебер (Гамбург), «Эпоксисмолы, модифицированные алкидными смолами;» 10) Г. Шиман (Ганновер), «К вопросу о стиролизированных лаках»; 11) К. Ледвох (Гамбург), «Лаки на основе простых эфиров меламина» и др.

Из указанных докладов — доклад Карьер интересен упоминанием двух новых видов моющих веществ. Одно из этих моющих веществ является дитретичным ацетиленгликолем

$$R_1-\underset{OH}{\overset{R_2}{C}}-C\equiv\underset{OH}{\overset{R_2}{C}}-C-R_1$$

где $R_1 = C_4$, а R_2 —C_2—C_3 или фенил. Как известно, этого рода гликоли легко синтезируются конденсацией ацетилена с кетонами, радикалы которых больше CH_3, под давлением в присутствии КОН и в безэфирной среде. Этот продукт под названием сюрфинол (Surfinols) производится фирмой Air Reduction chem. Comp., N. J. Второй продукт— это так называемый плюроник (Pluronics), изготовляемый Wyandotte chemical Comp. (Мичиган, США) присоединением окиси этилена к продукту конденсации окиси пропилена с пропиленгликолем

$$HO(C_2-H_4O)_x\cdot[C_3H_6O]_y-(C_2H_4-O)_z\cdot H.$$

Интересно отметить, что в то время как большинство поверхностно-активных веществ имеют молекулярный вес 300—500 (а сюрфинол даже 170—230), у плюроника молекулярный вес колеблется в пределах 2000—7500.

Уже из простого перечисления докладов видно, что немецкая химическая промышленность уделяет значительное внимание исследованиям в области синтеза как новых видов моющих веществ, так и новых видов лаковых покрытий, способных заменить дефицитные льняное масло и тропические смолы. Интересно также отметить, что если на первом совещании, посвященном химии углеводородов, значительное внимание было уделено воздействию ядерных излучений на углеводороды, то здесь мы встречаем доклады, посвященные воздействию этих же излучений на жиры.

На совещании присутствовало много представителей стран народной демократии, не выступавших с докладами. Беседы с некоторыми из них [акад. Берг (ГДР), акад. М. Фреунд (Будапешт), проф. Г. Невядомский (Гданьск, Польша)] также представляли для нас значительный интерес. Кроме того, при встречах с президентом Общества проф. Кауфманом, приглашенным Академией наук СССР для чтения докладов в Москву и Ленинград, мы смогли уточнить темы его докладов и срок приезда.

По окончании совещания мы участвовали в экскурсии на завод по синтезу гормональных препаратов фирмы Шеринг и, возвращаясь домой, по приглашению акад. Берч осмотрели его лабораторию в Адлерсгофе (Восточный Берлин).

А. Д. Петров, Н. И. Шуйкин

СОДЕРЖАНИЕ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

CHRONICLE

Цена 10 р. 50 к.